

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LILIAN CARLA CONTARTI DA CRUZ

AVALIAÇÃO E DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS DOS CONSTITUINTES DO BIODIESEL (PALMITATO DE METILA E ESTEARATO DE METILA) PRODUZIDO POR ROTA METÍLICA COM ALCANO REPRESENTATIVO DO DIESEL (n-HEXADECANO).

CURITIBA
2015

LILIAN CARLA CONTARTI DA CRUZ

AVALIAÇÃO E DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-
LÍQUIDO DE MISTURAS DOS CONSTITUINTES DO BIODIESEL
(PALMITATO DE METILA E ESTEARATO DE METILA) PRODUZIDO POR
ROTA METÍLICA COM ALCANO REPRESENTATIVO DO DIESEL (n-
HEXADECANO).

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química, no curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. Mafrá.

Coorientador: Prof. Dr. Marlus P. Rolemberg.

CURITIBA
2015

C957a

Cruz, Lillian Carla Contarti da

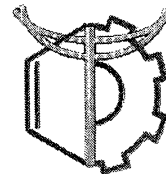
Avaliação e determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de misturas dos constituintes do biodiesel (palmitato de metila e estearato de metila) produzido por rota metílica com alceno representativo do diesel (n-hexadecano)/ Lillian Carla Contarti da Cruz. – Curitiba, 2015.
87 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2015.

Orientador: Marcos R. Mafra – Co-orientador: Marlus P. Rolemberg.
Bibliografia: p. 66-72.

1. Mistura (Química. 2. Calorimetria. 3. Equilíbrio sólido-líquido. 4. Biodiesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Marcos R.. III. Rolemberg, Marlus P. . IV. Título.


CDD: 665.37

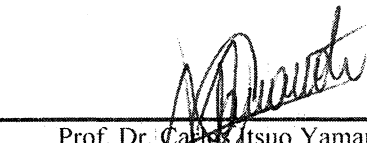


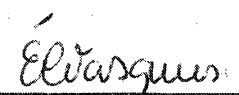
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

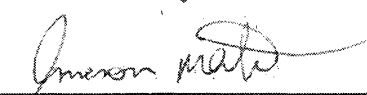
Aos dezenove dias do mês de março de 2015, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Marcos R. Mafra, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a septuagésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Rogério Mafra (PPGEQ/UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Érika de Castro Vasques (EA/UFPR) e Emerson Martim (DEQ/PUCPR). Às 14h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Lilian Carla Contarti da Cruz** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Avaliação e determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de misturas dos constituintes do biodiesel (palmitato de metila e estearato de metila) produzido por rota metílica com alceno representativo do diesel (n-hexadecano)”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 19 de março de 2015.


Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno


Prof.ª Dra. Érika de Castro Vasques
(EA/UFPR) – Membro Titular Externo


Prof. Dr. Emerson Martim
(DEQ/PUCPR) – Membro Titular Externo

Dedico este trabalho ao meu querido esposo Cleverson, por estar sempre presente e incentivando com muito amor e paciência minha vida profissional e pessoal, e a minha filha Maria Helena que é minha maior alegria e inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus e Nossa Senhora Aparecida por me amparar nos momentos difíceis, conceder sabedoria e mostrar os melhores caminhos, coragem para acreditar e força para não desistir.

Ao meu esposo Cleverson, por ser tão importante na minha vida. Ao seu companheirismo, apoio, compreensão, alegria e amor.

À minha princesinha Maria Helena, que me inspira à procurar ser mais que fui até hoje.

Aos meus queridos pais, Nelson e Sueli, que mesmo não sabendo a importância e aplicação do meu trabalho, sempre estiveram ao meu lado para incentivar.

Ao professor Dr. Marcos R. Mafra, que me acolheu e acreditou em mim, por mostrar o caminho da ciência, pelo profissionalismo, capacidade e essencial orientação.

Ao professor Dr. Marlus P. Rolemberg, pela preciosa coorientação, pelas sugestões e conselhos fornecidos.

Aos meus grandes amigos Mauro e Rosilda, que vibraram comigo, desde a aprovação na seleção até hoje, motivando-me todos os dias. Obrigado pela força.

Agradeço de forma especial a Camilla Nickel, amiga que esteve ao meu lado em momentos cruciais da elaboração dessa dissertação, e não mediu forças para me ajudar.

Aos professores Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e Dra. Érika de Castro Vasques, pelos conselhos e sugestões.

Ao LATOS e Central Analítica onde realizei meus experimentos.

Às técnicas Andrea, Patrícia e Sheila, pela colaboração e ajuda na realização dos experimentos.

A todos do PPGEQ, em especial à Cintya Kuznharzki, pela disposição em ajudar sempre.

A CAPES pela bolsa de pesquisa.

Finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram para a minha dissertação.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

RESUMO

A comunidade técnico-científica, tanto do Brasil quanto no restante do mundo, tem se dedicado aos estudos que visem a diminuição da dependência da matriz energética dos países, quanto aos combustíveis fósseis não renováveis. O biodiesel tem sido amplamente estudado e a sua inserção na matriz energética do Brasil tem aumentado ano a ano. Muito embora o biodiesel apresente diversas vantagens, quando comparado ao diesel, tem sido observado que a temperatura sólido-líquido (temperatura de início da cristalização) do biodiesel (0 °C a 16 °C) é superior ao do diesel (-16 °C a 0 °C). Este problema afeta consideravelmente o Brasil, uma vez que se encontra em curso uma política de inserção de biodiesel no diesel de forma gradual. Este trabalho teve como objetivo avaliar o ponto de névoa da mistura biodiesel-diesel a partir da determinação de curvas de equilíbrio sólido-líquido de sistemas sintéticos compreendendo ésteres metílicos saturados representativos do biodiesel (palmitato de metila e estearato de metila) e um alcano como representante do diesel (n-hexadecano). Esta abordagem se justifica pelo fato da necessidade da melhor compreensão do fenômeno de cristalização de misturas de biodiesel-diesel, o que é facilitado a partir de sistemas sintéticos. Para obtenção dos dados experimentais foi empregada a calorimetria exploratória diferencial (DSC), uma vez que nos últimos anos esta técnica tem se mostrado rápida e confiável para este tipo de estudo. Foram construídos sete diagramas de fases, sendo três de misturas binárias e quatro de misturas pseudo-binárias. A partir destes sete diagramas foi construído um diagrama ternário, visando uma melhor visualização das transições ocorridas nestas misturas. Os resultados experimentais revelaram a presença de ponto eutético em todos os sistemas abordados, enquanto que a presença de ponto peritético só foi observada no sistema binário palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2). Foram também detectadas possíveis transições na fase sólida. A presença de ponto eutético, caracterizado pelo abaixamento da temperatura sólido-líquido da mistura, é um aspecto importante neste tipo de estudo, uma vez que permite a elaboração de *blends* entre o biodiesel e o diesel com transição sólido-líquido inferior ao ponto de cristalização dos constituintes puros (biodiesel e diesel). A partir da análise dos dados experimentais observou-se que quando a fração de éster é inferior a 20% (m/m) não há diferença no comportamento do sistema em relação ao éster empregado (palmitato de metila ou estearato de metila). Os resultados aqui apresentados demonstraram mais uma vez a adequação da técnica empregada, bem como contribuiu para uma melhor compreensão do fenômeno de precipitação (transição sólido-líquido) da mistura biodiesel-diesel a partir de seus constituintes.

Palavras-chave: Mistura sintética. Transição sólido - líquido. Calorimetria exploratória diferencial. Equilíbrio sólido-líquido. Biodiesel

ABSTRACT

The technical and scientific community, both in Brazil and elsewhere in the world, has been devoted to studies aimed at decreasing the dependence of the energy mix of countries, as non-renewable fossil fuels. Biodiesel has been widely studied and its insertion in the energy matrix of Brazil has increased year by year. Although biodiesel presents several advantages when compared to diesel, it has been observed that the solid-liquid temperature (crystallization onset temperature) of biodiesel (0 ° C to 16 ° C) is higher than that of diesel oil (-16 ° C at 0 ° C). This problem considerably affects Brazil, once it is in progress a biodiesel in diesel insertion policy gradually. This study aimed to evaluate the cloud point of biodiesel-diesel mixture from the determination of solid-liquid equilibrium of synthetic systems curves comprising representative saturated methyl esters biodiesel (methyl palmitate and methyl stearate) and an alkane as a representative diesel (n-hexadecane). This approach is justified because of the need for better understanding of the crystallization phenomenon biodiesel-diesel blends, which is facilitated from synthetic systems. To obtain the experimental data was used to differential scanning calorimetry (DSC), since in recent years this technique has been shown to be fast and reliable for this type of study. Seven phase diagrams were built, three of binary mixtures and four pseudo-binary mixtures. From these seven diagrams it built a ternary diagram, aiming at a better view of the transitions occurring in these mixtures. The experimental results revealed the presence of eutectic point in all addressed systems, while the presence of peritectic point was observed only in binary methyl palmitate system (1) + n-hexadecane (2). Possible transitions have also been detected in the solid phase. The presence of a eutectic point, characterized by lowering the temperature of the solid-liquid mixture is an important aspect in this type of study, since it allows the preparation of blends of biodiesel with diesel and solid-liquid transition below the crystallization point of the pure constituents (biodiesel and diesel). From the analysis of the experimental data it was observed that when the ester fraction is lower than 20% (w / w) no difference in system behavior in relation to the employee ester (methyl palmitate or methyl stearate). The results presented here demonstrated again the suitability of the technique as well as contribute to a better understanding of the phenomenon of precipitation (solid-liquid transition) in biodiesel-diesel mixture from its components.

Key-words: Synthetic blend. Transition solid – liquid. Differential Scanning Calorimetry. Solid-liquid equilibrium. Biodiesel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Esquema geral das formas polimórficas.....	25
Figura 2	- Diagrama de fases com ponto eutético, sem formação de composto.....	27
Figura 3	- Diagrama de fases com ponto peritético, com formação de composto sólido.....	28
Figura 4	- Esquema de um DSC com compensação de potência (Perkin Elmer).....	31
Figura 5	- Construção do diagrama de fases (direita) a partir das curvas do DSC (esquerda).....	33
Figura 6	- DSC 8500 com amostrador automático marca Perkin Elmer.....	41
Figura 7	- Inter-relação entre exatidão e precisão.....	43
Figura 8	- Construção do diagrama de fases (B) a partir das curvas do DSC (A) para o sistema binário MPH {palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)}.....	49
Figura 9	- Diagrama de fase MPH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido (c) prováveis regiões.....	52
Figura 10	- Diagrama de fase MEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.....	53
Figura 11	- Diagrama de fase MPE. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.....	54
Figura 12	- Diagrama de fase M20PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido (c) prováveis regiões.....	55
Figura 13	- Diagrama de fase M40PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.....	57
Figura 14	- Diagrama de fase M60PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b)	

	equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.....	58
Figura 15	- Diagrama de fase M80PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.....	59
Figura 16	- Diagrama de fases para todas as temperaturas de fusão sistemas binários e pseudo-binários.....	60
Figura 17	- Curva de nível de temperatura do sistema ternário formado por: palmitato de metila (1), estearato de metila (2) e n- hexadecano (3).....	61
Figura 18	- Diagrama de fase ternário para palmitato de metila, estearato de metila e n-hexadecano.....	62
Figura A1	- Curvas obtidas através do DSC para o palmitato de metila.....	74
Figura A2	- Curvas obtidas através do DSC para o estearato de metila.....	74
Figura A3	- Curvas obtidas através do DSC para o ácido cáprico.....	74
Figura A4	- Curvas obtidas através do DSC para o n- hexadecano.....	75
Figura A5	- Curvas obtidas através do DSC para o tetradecano.....	75
Figura B1	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário MPH, palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2).....	76
Figura B2	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário MEH, estearato de metila (1) + n-hexadecano (2).....	76
Figura B3	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário N palmitato de metila (1) + estearato de metila (2).....	77
Figura C1	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo- binário M20PEH, {palmitato de metila 20% + estearato metila 80%} (1) + n-hexadecano (2).....	78
Figura C2	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo- binário M40PEH, {palmitato de metila 40% + estearato de metila 60%} (1) + n-hexadecano (2).....	78
Figura C3	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-	

	binário M60PEH, {palmitato de metila 60% + estearato de metila 40%} (1) + n-hexadecano (2).....	79
Figura C4	- Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-binário M80PEH, {palmitato de metila 80% + estearato de metila 20%} (1) + n-hexadecano (2).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Estado da Arte.....	34
Tabela 2	- Reagentes utilizados, suas fórmulas e pureza Sistemas estudados.....	38
Tabela 3	- Sistemas estudados.....	39
Tabela 4	- Etapa, característica, taxa e duração das corridas realizadas no DSC.....	42
Tabela 5	- Desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) da triplicata.....	46
Tabela 6	- Avaliação da exatidão (E) dos dados experimentais quando comparado com os dados da literatura e com dados da base NIST.....	46
Tabela 7	- Desvio padrão, coeficiente de variação, amplitude máxima e exatidão para o sistema binário MPE.....	47
Tabela 8	- Sistemas binários.....	51
Tabela 9	- Sistemas pseudo-binários.....	55
Tabela 10	- Principais resultados obtidos para os sistemas binários e pseudo-binários deste trabalho.....	60
Tabela A1	- Propriedades físico-química do palmitato de metila.....	85
Tabela A2	- Propriedades físico-química do estearato de metila.....	85
Tabela B1	- Propriedades físico-química do n-hexadecano.....	86
Tabela B2	- Propriedades físico-química do tetradecano.....	86
Tabela C1	- Propriedades físico-química do ácido cáprico.....	87
Tabela D1	- Temperaturas de pico ($t_{transição}$ e $t_{fusão}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MPH, palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)	80
Tabela D2	- Temperaturas de pico ($t_{transição}$ e $t_{fusão}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MEH, estearato de metila (1) + n-hexadecano (2).....	80
Tabela D3	- Temperaturas de pico ($t_{transição}$ e $t_{fusão}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MPE, palmitato de metila (1) + estearato de metila (2).....	81

Tabela D4	-	Temperaturas de pico ($t_{\text{transição}}$ e $t_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário M20PEH, { palmitato de metila 20% + estearato de metila 80%} (1) + n-hexadecano (2).....	81
Tabela D5	-	Temperaturas de pico ($t_{\text{transição}}$ e $t_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário M40PEH, {palmitato de metila 40% + estearato de metila 60%} (1) + n-hexadecano (2).....	82
Tabela D6	-	Temperaturas de pico ($t_{\text{transição}}$ e $t_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário M60PEH, {palmitato de metila 60% + estearato de metila 40%} (1) + n-hexadecano (2).....	82
Tabela D7	-	Temperaturas de pico ($t_{\text{transição}}$ e $t_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário M80PEH, {palmitato de metila 80% + estearato de metila 20%} (1) + n-hexadecano (2).....	83

LISTA DE SIGLAS

AM	–	Amplitude máxima
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B1	–	Mistura de 1% de biodiesel e 99% de diesel
B2	–	Mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel
B5	–	Mistura de 5% de biodiesel e 95% de diesel
B6	–	Mistura de 6% de biodiesel e 94% de diesel
B7	–	Mistura de 7% de biodiesel e 93% de diesel
B40	–	Mistura de 40% de biodiesel e 60% de diesel
<i>Blends</i>	–	Misturas
CAS	–	Número de registro
CNPE	–	Conselho Nacional de Política Energética
CP	–	Cloud point (ponto de névoa)
CV	–	Coeficiente de variação
DSC	–	Differential Scanning Calorimetry
E	–	Exatidão
ESL	–	Equilíbrio Sólido-Líquido
FAME	–	Fatty Acid Methyl Esters
LATOS	–	Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação
MEH	–	Estearato de Metila (1) + Hexadecano (2)
MME	–	Ministério de Minas e Energia
MPE	–	Palmitato de Metila (1) + Estearato de Metila (2)
MPH	–	Palmitato de Metila (1) + Hexadecano (2)
M20PEH	–	20% Palmitato de Metila + 80% Estearato de Metila (1)+ Hexadecano (2)
M40PEH	–	40% Palmitato de Metila + 60% Estearato de Metila (1)+ Hexadecano (2)
M60PEH	–	60% Palmitato de Metila + 40% Estearato de Metila (1)+ Hexadecano (2)
M80PEH	–	80% Palmitato de Metila + 20% Estearato de Metila (1) + Hexadecano (2)

NIST	–	National Institute of Standards and Technology
PNPB	–	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
TA	–	Thermal Analysis
UFPR	–	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURA

PAHS(HPAS)	-	Hidrocarbonetos poliaromáticos
s	-	Sólido
l	-	Líquido
T	-	Temperatura
T_f	-	Temperatura de fusão
P	-	Pressão
x	-	Fração molar
e	-	Eutético
p	-	Peritético
C	-	Composto peritético formado
s	-	Desvio padrão absoluto
\bar{x}	-	Média aritmética
Σ	-	Somatório

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 MISTURA OU <i>BLENDS</i> DE DIESEL + BIODIESEL	22
3.2 POLIMORFISMO	24
3.3 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E DIAGRAMAS DE FASE	26
3.4 MÉTODO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DE ESL	29
3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	30
3.6 ESTADO DA ARTE.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 REAGENTES.....	38
4.2 SISTEMAS ESTUDADOS.....	39
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	39
4.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ESL VIA DSC.....	40
4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE DSC EMPREGADA	45
5.1.1 Avaliação da exatidão e precisão do método	45
5.1.2 Reprodução de dados da literatura.....	47
5.2 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE ESL A PARTIR DAS CURVAS DE DSC	48
5.3 DIAGRAMAS DE FASES DE ESL.....	50
5.3.1 Sistemas Binários.....	50
5.3.2 Sistemas Pseudo-Binários	55
5.3.3 Sistema Ternário	61
6 CONCLUSÃO	63
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICES	73
ANEXOS	84

1 INTRODUÇÃO

O Biodiesel é uma das alternativas aos combustíveis derivados do petróleo. O mesmo se destaca por ser produzido a partir de fontes renováveis e emitir menos poluentes do que o diesel. Por esta razão o Governo Brasileiro tem requerido a adição gradual do Biodiesel no Diesel. O Biodiesel possui várias vantagens em relação ao diesel, como: fonte de energia renovável, maior número de cetano, ausência de enxofre e aromáticos, caráter não tóxico e biodegradável. Porém, tem como desvantagem, elevada temperatura sólido-líquido, ou seja, alguns constituintes do biodiesel tendem a cristalizar em temperaturas consideravelmente superiores (0 °C a 16 °C) à cristalização do diesel (em torno de -16 °C a 0 °C). Tal característica tem despertado uma grande preocupação quanto ao comportamento térmico da mistura biodiesel + diesel (BIODIESELBR, 2014).

A transição sólido líquido é definido como sendo a temperatura na qual os primeiros cristais surgem (CLAUDY *et al.*, 1993; BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009; DUNN, 2009). Este comportamento limita a utilização do biodiesel em baixas temperaturas devido aos problemas decorrentes desta cristalização, como o entupimento de filtros e linhas de bombeamento (SORIANO; MIGO; MATSUMURU, 2006; BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009). Porém a temperatura sólido-líquido biodiesel pode ser determinado apenas pela quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, independente da composição dos ésteres insaturados (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006).

A calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) tem sido amplamente empregada no estudo do comportamento térmico do biodiesel. Alguns trabalhos têm estudado o comportamento do equilíbrio sólido-líquido de constituintes do biodiesel, sejam eles saturados ou insaturados, e diesel empregando para isso o DSC (PAUNOVIC; MEHROTA, 2000; HE; MARTIN; SETTERWALL, 2003; INOQUE *et al.*, 2004a, 2004b, 2004c; IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; ALTIPARMAK *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2009a, 2009b, 2009c, 2012; RAMALHO *et al.*, 2012;

ROBUSTILLO, *et al.*, 2013a, 2013b, 2014; ZHAO *et al.* 2014; WEI; HAN; WANG, 2014). A relação entre a transição sólido-líquido e a determinação da temperatura de fusão determinada por DSC também tem sido investigada na literatura (PÉREZ *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2011). Nestes trabalhos a temperatura onset (T_{onset}) das transições sólido-líquido foi determinada por DSC e apresentaram excelente correlação com o ponto de névoa (CP) determinados conforme as normas oficiais (ASTM D-2500).

O estudo da transição sólido-líquido no diesel do petróleo vem sendo exhaustivamente estudado há vários anos. No diesel, essa transição está relacionado à fração de parafinas. Diversos aditivos comerciais já foram desenvolvidos para serem aplicados ao diesel. Normalmente, os aditivos atuam no diesel diminuindo o tamanho dos cristais formados ou alterando a sua forma. Em ambos os casos, o objetivo é dificultar a nucleação e a consequente cristalização dos compostos (CLAUDY *et al.*, 1993; HERAUD; POULIGNY, 1992).

No Brasil o biodiesel vem sendo adicionado ao diesel de forma controlada e normatizada por leis federais. A lei federal 11.097 de 13 de janeiro de 2005, estabelece a adição de 2% de biodiesel ao diesel distribuído em território nacional, de forma que em 2008 este percentual se tornou obrigatório. (BARBOSA *et al.*, 2008). Porém a lei federal 13.033 de 24 de setembro de 2014 revoga dispositivos da lei 11.097 de 2005, estabelecendo a obrigatoriedade de adição de 6 % (B6), a partir de 1º de julho de 2014 e 7% (B7), a partir de 1º de novembro de 2014 (BRASIL. Portal da Legislação, 2014).

Atualmente, existe grande preocupação quanto ao comportamento térmico da mistura biodiesel-diesel em baixas temperaturas. Conhecer o comportamento térmico desta mistura poderá prevenir problemas quanto à formação de borras em tanques de armazenamento e transporte, bem como o seu desempenho nos motores.

Neste sentido, este projeto contribuiu com este tema, avaliando o comportamento térmico de constituintes do biodiesel (palmitato de metila e estearato de metila) em um alcano representativo do diesel (n-hexadecano), por meio de curvas de equilíbrio sólido-líquido. Para tanto, foram selecionados ésteres metílicos saturados (palmitato de metila e estearato de metila). Decidiu-se pela utilização de ésteres metílicos devido ao fato desta rota ser ainda hoje

a mais empregada pela indústria. Quanto ao grau de saturação, optou-se pelos ésteres saturados, uma vez que os mesmos são os principais responsáveis pelo ponto de névoa do biodiesel. Esta composição, palmitato de metila e estearato de metila, representam mais de 90% dos ésteres que compõem o biodiesel produzido no Brasil.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo o estudo experimental do efeito dos constituintes do biodiesel e do diesel no comportamento da transição sólido-líquido da mistura biodiesel-diesel, avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Do desenvolvimento deste projeto foi realizada a construção de curvas de equilíbrio sólido-líquido obtidas a partir dos dados de calorimetria. Para tanto, as seguintes etapas foram necessárias:

1. Definição dos constituintes representativos do biodiesel e do diesel.
2. Reprodução de dados da literatura: Reprodução de dados de equilíbrio sólido-líquido envolvendo constituintes do biodiesel visando a avaliação da metodologia experimental utilizada.
3. Equilíbrio sólido-líquido 1: Determinação experimental por DSC de dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) de sistemas binários envolvendo ésteres metílicos saturados encontrados no biodiesel e alceno representativo do diesel.
4. Equilíbrio sólido-líquido 2: Determinação experimental por DSC de dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) de sistemas pseudo-binários envolvendo misturas binárias de ésteres metílicos saturados encontrados no biodiesel e alceno representativo do diesel.
5. Equilíbrio sólido-líquido 3: Construção das curvas de ESL do sistema ternário a partir dos equilíbrios sólido-líquido 1 e 2.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica acerca dos estudos disponíveis na literatura pertinentes à área de interesse deste trabalho, a fim de elucidar os conceitos fundamentais e teórico-metodológico que o nortearam. Assim, são aqui introduzidas noções a respeito de: misturas de diesel + biodiesel, polimorfismo, equilíbrio sólido-líquido e diagramas, método experimental de determinação do equilíbrio sólido-líquido e estado da arte.

3.1 MISTURA OU *BLENDS* DE DIESEL + BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode substituir parcial ou totalmente o diesel. No entanto, a inserção deste combustível na matriz energética brasileira deverá ocorrer de forma gradual, para garantir a consolidação deste processo (ANP, 2014).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), em 2003 tiveram início os primeiros estudos concretos para a criação de uma política do biodiesel no Brasil e em dezembro de 2004 o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

Para diminuir as emissões veiculares do diesel como monóxido de carbono - CO, dióxido de enxofre - SO₂, óxidos de nitrogênio - NO_x, hidrocarbonetos poliaromáticos PAHS (HPAs), foi consolidada a tecnologia de hidrodessulfurização. Eliminar ou baixar a concentração de enxofre significa também alterar propriedades do diesel, como sua lubricidade. Para recuperar essa propriedade de forma econômica e ecológica, adiciona-se o biodiesel. Essa adição iniciou-se com 2% de biodiesel no diesel, também chamada B2 (FONTANA, 2011).

A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira (diesel), onde fixa em 5%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel no diesel, tendo como

prazo de 8 anos para esse ajuste. Porém, determinou a partir de 1º de janeiro de 2008 a obrigatoriedade da adição intermediária de 2% de biodiesel (B2) em todo diesel comercializado no país (BRASIL, 2014).

Com o amadurecimento do mercado, a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu que a partir de 1º de janeiro de 2010, todo o diesel comercializado no país contenha 5% (B5), em volume, de biodiesel, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

Em 2014 o governo federal sancionou a Lei nº 13.033, de 24 de setembro do mesmo ano, que revoga dispositivos da Lei 11.097 de 2005, elevando para 6% (B6) o percentual obrigatório de adição do biodiesel no diesel, a partir de 1º de julho, e para 7% (B7) a partir de 1º de novembro do mesmo ano (BRASIL. Portal da Legislação, 2014).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) avalia a expansão da produção de biodiesel no Brasil no período entre 2005 – 2035, onde considera um parâmetro de mistura de biodiesel ao diesel iniciando em 2% (B2) e finalizando em 40% (B40).

O maior benefício da substituição do diesel pelo biodiesel advenha da drástica redução nos níveis de PHAs (HPAs) das emissões veiculares, na ordem de uns 75 a 85%, cifra que vale igualmente para os nitrados, sendo o mais recalcitrante de todos, o benzo (α) antraceno, se reduz, assim mesmo a 50%. (FONTANA, 2011, p. 110).

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos por rota metílica ou etílica de ácidos graxos (ANP, 2014). Neste trabalho serão utilizados os ésteres de rota metílica.

A formação de cristais no biodiesel está relacionada com a presença dos ésteres saturados (BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009; RAMALHO *et al.*, 2012; IMAHARA *et al.*, 2006). Ésteres saturados possuem maior ponto de fusão o que favorece a formação de cristais em baixas temperaturas (COSTA *et al.*, 2012). A formação dos primeiros cristais promove a nucleação de novos cristais e acelera o processo de aglomeração e consequente precipitação (BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009; DUNN, 2009). Uma vez que o teor de saturados no biodiesel está diretamente relacionado à origem do óleo ou gordura empregada, é possível se obter biodiesel com ponto de névoa próximo

a 17 °C para o biodiesel produzido a partir do sebo bovino, 0 °C para o biodiesel produzido a partir do óleo de linhaça e do óleo de soja, e -3 °C para o biodiesel produzido a partir do óleo de canola e amendoim (DUNN, 2009). O aumento do grau de insaturação no biodiesel, embora contribua para a diminuição da temperatura sólido-líquido, por outro lado aumenta a sua vulnerabilidade a oxidação, o que compromete a conservação e combustão do biodiesel. Esta característica tem motivado alguns pesquisadores sugerirem a mistura de biodiesel de origens distintas a fim de equilibrar estes dois aspectos.

Para Imahara, Minami e Saka (2006), a composição do biodiesel em ésteres de ácidos graxos está intimamente relacionada com o óleo ou gordura utilizado como matéria-prima, sendo que, geralmente, 2 ou 3 ésteres de ácidos graxos são responsáveis por mais de 80% da composição total do biodiesel. A transição sólido-líquido do biodiesel pode ser determinado apenas pela quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, independente da composição dos ésteres insaturados.

Em relação a isso, e considerando ainda que os ácidos graxos de ésteres saturados apresentam maior ponto de fusão do que os ésteres insaturados, ou seja, em temperaturas abaixo da temperatura ambiente começam a aparecer os primeiros cristais (JOSHI e PEGG, 2007), sendo os causadores do elevado ponto de névoa, selecionou-se para este projeto, trabalhar com ésteres metílicos de ácidos graxos saturados de maior ocorrência nas matrizes dos óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel. Esses ésteres saturados são: palmitato de metila e estearato de metila (RAMOS *et al.*, 2009; HOEKMAN *et al.*, 2012; MOSER, 2014).

O alcano representativo do diesel foi o n-hexadecano, uma vez que este hidrocarboneto é empregado como padrão nos ensaios de número de cetanos.

3.2 POLIMORFISMO

O polimorfismo é caracterizado pela capacidade que uma substância tem de se solidificar em diferentes estruturas cristalinas, através de uma variedade muito grande de conformações moleculares e formas de

empacotamento das moléculas (Figura 1), onde admite-se pelo menos três formas distintas: α , β e β' .

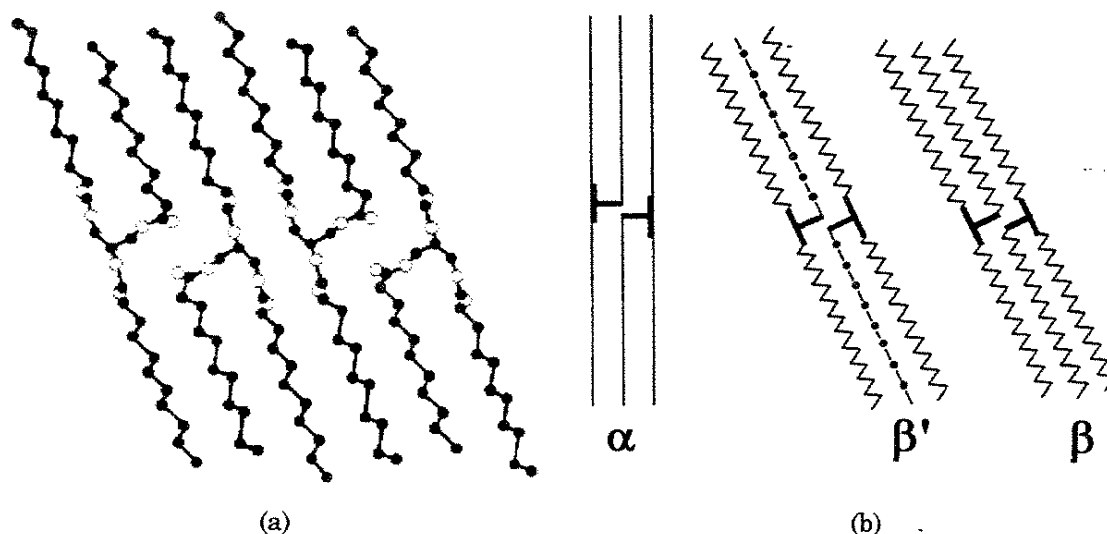


Figura 1: Esquema geral das formas polimórficas. (a) esquema do empacotamento das cadeias carbônicas; (b) esquema comparando as formas polimórficas α , β' e β .

Fonte: TIMMS (1984); DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA (2010).

A forma α é a menos estável e, geralmente, a primeira a se cristalizar, podendo se converter rapidamente na forma β' . Esta forma é considerada metaestável e tende a se recrystalizar (mais lentamente do que a forma α) na forma mais estável β . O processo de obtenção das formas polimórficas mais estáveis, a partir das menos estáveis, é irreversível. Todas as formas polimórficas podem ser obtidas diretamente da fase líquida, desde que se controle as taxas de resfriamento empregada na cristalização (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Segundo Fellows (1994) e Pereda (2005), a formação de um tipo de cristal ou outro depende do método de formação. Se a solidificação for por um método rápido, produz-se a forma α . A forma β aparece quando o resfriamento é lento ou quando o restabelecimento ocorre abaixo do ponto de fusão; a forma β' pode ser obtida a partir do restabelecimento acima do ponto de fusão da forma α . Cada uma dessas formas apresenta seu ponto de fusão, seu padrão de difusão de raio X e um espectro infravermelho típico. Na forma α , os cristais são do tipo hexagonal e orientam-se aleatoriamente no espaço. A forma β' apresenta cristais ortorrômbicos orientado em direções opostas. Na forma β , a mais estável, os cristais são orientados no mesmo sentido, e o tipo de cristal é tricíclico.

Existem diversos métodos analíticos que podem ser empregados para a

determinação das formas polimórficas, como por exemplo, a espectroscopia de infravermelho e a difratometria de raio-X, além da microscopia de luz polarizada (COSTA, 2008).

Portanto, para que se assegure a confiabilidade dos dados de temperatura de fusão, é imprescindível o rigoroso controle do processo de cristalização. Este aspecto pode ser observado a partir do procedimento empregado para “apagar a memória térmica” das amostras submetidas às análises de DSC, o que será apresentado e discutido no capítulo 4 de Material e Métodos.

3.3 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E DIAGRAMAS DE FASE

A termodinâmica de equilíbrio de fases procura estabelecer relações que permitam compreender o comportamento observado quando há duas ou mais fases em contato (SANDLER, 1999).

Quando ocorre a igualdade da temperatura, pressão e potencial químico entre as fases em contato, ou seja, não causam mais variações nas propriedades macroscópicas do sistema com o tempo, diz-se que o equilíbrio é alcançado (SMITH *et al.*, 2000).

Em caso de desenvolvimento dos modelos termodinâmicos para representação do equilíbrio de fases, parte-se da igualdade das fugacidades de cada composto presentes em cada fase (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

O equilíbrio sólido-líquido dos componentes de uma mistura apresentam comportamentos distintos, proporcionando a formação dos diagramas de fase, que mostram as regiões termodinamicamente estáveis. As curvas que separam as regiões são denominadas curvas de equilíbrio (SANDLER, 1999)..

Diagramas de fases binários são mapas do comportamento dos compostos do tipo temperatura ou pressão versus composição, que indicam as fases em equilíbrio. O equilíbrio é determinado a partir da influência da temperatura e composição na energia livre de Gibbs (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Para os sistemas graxos, os diagramas de fase mais conhecidos são aqueles que apresentam o ponto eutético e o ponto peritético (SHIBUYA *et al.*, 1993).

A Figura 2 apresenta um diagrama de fases de sistemas binários onde não há formação de compostos na fase sólida. As transições de fases estão delimitadas pelo ponto eutético (e) e pelas curvas de equilíbrio. O ponto eutético é definido, segundo SMITH *et al.* (2000), como um estado particular de equilíbrio no qual um líquido com composição x_e coexiste com os sólidos A e B. O ponto eutético, correspondente à composição eutética, representa a mistura com o menor ponto de fusão. Abaixo da temperatura T_e tem-se a presença dos dois sólidos imiscíveis, ou seja, há dois compostos puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica x_e (ROCHA, 2011; SOUZA, 2011).

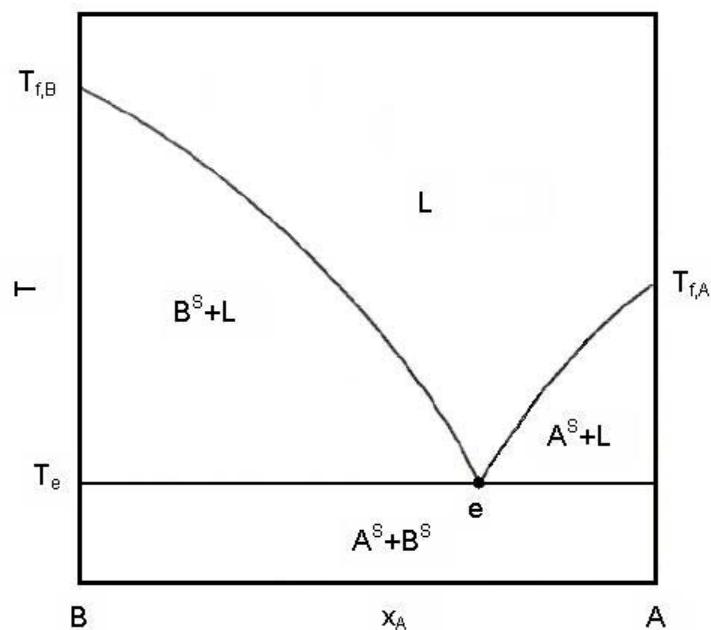


Figura 2: Diagrama de fases com ponto eutético, sem formação de composto sólido.

Fonte: BOROS (2005)

A Figura 3 representa um diagrama de fases para um sistema binário com formação de composto P, que é instável em sua temperatura de fusão e tem como característica o aparecimento do ponto eutético, em que as curvas de equilíbrio, o ponto peritético (p) e o ponto eutético (e) delimitam as transições de fases (ROCHA, 2011; SOUZA, 2011). A reação peritética é uma

reação isotérmica e reversível entre duas fases, líquida e sólida, que resulta em novas fases sólidas durante o resfriamento de sistemas binários, ternários ou ainda de maior ordem. Para uma mistura binária, por exemplo $A + B \rightarrow P$, na qual o sentido da reação indica o resfriamento, o estado de equilíbrio ocorre ao longo da linha peritética, caracterizada pela temperatura peritética (ROCHA, 2011).

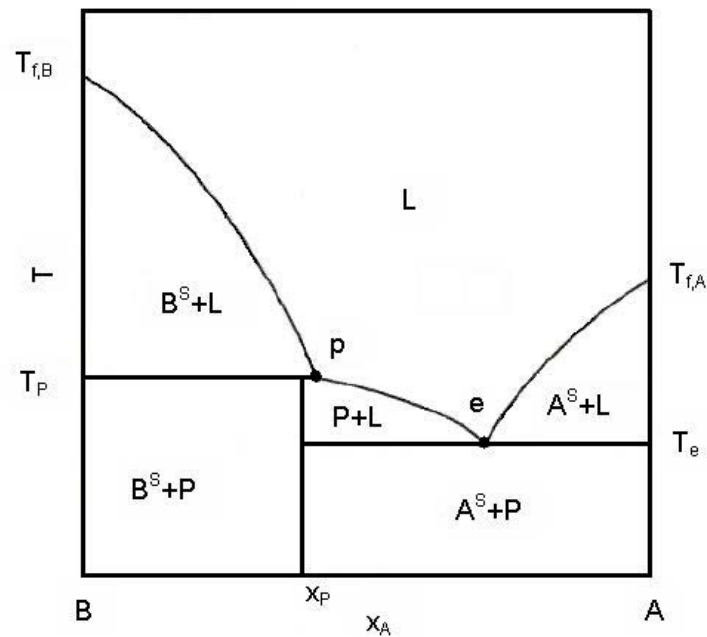


Figura 3: Diagrama de fases com ponto peritético, com formação de composto sólido.

Fonte: Modificado pela autora (2015); BOROS (2005) adaptado.

De acordo com COSTA *et al.* (2007, 2009a,b), os diagramas de fases, baseados em descobertas mais recentes, se mostram ainda mais complexos abaixo da linha *liquidus* (curva temperatura x composição para a fase líquida que coexiste, em equilíbrio, com o sólido). Além dos conhecidos ponto eutético e peritético, podem apresentar ponto metatético, regiões monofásicas ou bifásicas com misturas sólido-sólido e sólido-líquido.

3.4 MÉTODO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DE ESL

Os métodos de obtenção dos dados de equilíbrio sólido-líquido podem ser classificados em dinâmico ou estáticos. Nos métodos dinâmicos, a temperatura de transição de fases é determinada a partir de uma concentração conhecida da fase líquida. Pode-se ainda determinar a composição das fases em equilíbrio a uma temperatura previamente fixada. Neste caso, os métodos são denominados de estáticos ou de equilíbrio (HAASE e SCHÖNERT, 1969).

Para Nývlt (1977) os métodos estáticos podem ser divididos em métodos analíticos ou métodos sintéticos.

Nos métodos analíticos, os componentes envolvidos no sistema são misturados em quantidades apropriadas, a uma determinada temperatura, de forma a se obter uma fase sólida em excesso. O sistema é fechado e mantido à temperatura constante até ser estabelecido o equilíbrio. Logo após, analisa-se as amostras da fase líquida e sólida em equilíbrio (HAASE e SCHÖNERT, 1969; NÝVLT, 1977).

Nos métodos sintéticos, a preparação do sistema ocorre a partir da mistura de componentes puros. Neste método é possível determinar as condições em que a fase sólida aparece ou desaparece, variando-se de forma lenta e gradual a temperatura do sistema, métodos politérmicos, ou pela adição de solvente, método isotérmico. O monitoramento do aparecimento ou desaparecimento da fase sólida pode ser visual, ou através das propriedades físico-químicas do sistema (HAASE e SCHÖNERT, 1969; NÝVLT, 1977).

Nos métodos dinâmicos ocorre o aquecimento ou resfriamento das amostras com composições conhecidas do sistema, sendo a temperatura monitorada durante todo o processo. Qualquer variável física do sistema pode ser utilizada para a identificação dos desvios do estado de equilíbrio (HAASE e SCHÖNERT, 1969; NÝVLT, 1977).

Segundo Haase e Schönert (1969) e Nývlt (1977), as técnicas empregadas nos métodos dinâmicos são: análise térmica, análise térmica diferencial, observação visual e método dilatométrico.

Análise térmica (TA, thermal analysis) significa monitorar a variação de uma propriedade da amostra relacionada com alterações impostas pela

temperatura. A temperatura de transição de fases é obtida quando há variação na taxa de aquecimento ou resfriamento devido à mudança na entalpia do sistema.

Análise térmica diferencial mede o fluxo de calor envolvido nos eventos térmicos, onde a referência e a amostra são aquecidas ou resfriadas nas mesmas condições e quando ocorre um evento térmico, mede-se a diferença entre a temperatura da amostra e da referência. Essa diferença é a temperatura de transição de fases (HAASE e SCHÖNERT, 1969).

Na observação visual, submete-se a amostra a um aquecimento ou resfriamento, e identifica-se a transição quando o cristal aparece ou desaparece. Para facilitar essa detecção pode-se utilizar técnicas auxiliares como turbidez, índice de refração, mudança de cor, dentre outras (HAASE e SCHÖNERT, 1969)..

O método dilatométrico consiste na medida do volume da amostra em função da temperatura, utilizando um dilatômetro. A mudança de fases é identificada a partir de variações na curva volume x temperatura (HAASE e SCHÖNERT, 1969)..

Nesse trabalho, utilizou-se o método dinâmico, mas especificamente a análise térmica diferencial, para a determinação dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido, pois é o método que mais se enquadra às amostras investigadas, onde a composição é conhecida e faz-se uma variação programada tanto do aquecimento quanto no resfriamento das mesmas, para obtenção dos eventos térmicos.

3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

O DSC pode ser de dois tipos: fluxo de calor e compensação de potência. No primeiro tipo, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em um forno comum e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registrada: quando há presença de um evento térmico, e o fluxo de calor é calculado. O cálculo ocorre pela diferença de fluxo de calor fornecido entre a amostra e a referência. No segundo tipo, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos independentes, onde cada forno possui um sistema de resistência. Quando ocorre um evento térmico há diferença de temperatura entre a amostra e a referência, alterando assim o fluxo de calor. O sistema age compensando o fluxo de calor de forma a manter a temperatura da amostra igual à temperatura da referência (GAISFORD, 2004).

O princípio de funcionamento do DSC com compensação de potência consiste, nas medidas da temperatura da amostra, da referência e do forno. Amostra e a referência são colocadas em fornos independentes, onde cada forno possui um sistema de resistência (Figura 4). A temperatura do forno varia de forma programada. Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre liberação ou absorção de calor, provocando assim um evento térmico. Uma diferença de temperatura entre o forno, amostra e referência, gera um fluxo de calor entre o forno que possui a referência e o que possui a amostra. O sistema age compensando o fluxo de calor de forma a manter a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (PERKIN ELMER, 2014).

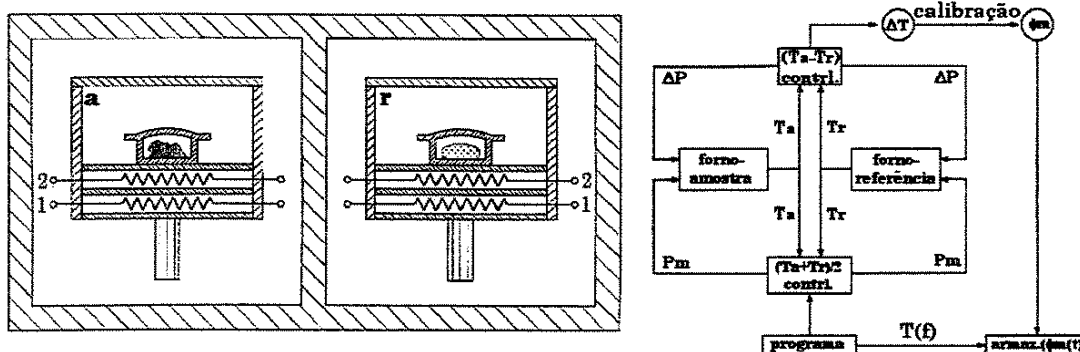


Figura 4 – Esquema de um DSC com compensação de potência (PERKIN ELMER): a – forno com a amostra; b – forno com a referência; 1- resistência de aquecimento; 2 – termômetro de resistência de platina; t_a – temperatura do forno da amostras; t_r – temperatura do forno da referência; $\delta t = (t_a - t_r)$; p_m – energia média de aquecimento; δp – compensação da energia de aqueciemnto; ϕ_m – fluxo de calor medido.

Fonte: ROLEMBERG (2002)

As mudanças de energia na amostra, em relação à referência, ocorrem devido à transições endotérmicas ou exotérmicas como as causadas por mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, ou reações tais como: desidratação, decomposição, oxidação e outras reações químicas (ROLEMBERG, 2002).

Ao se colocar uma amostra no DSC normalmente é feito um aquecimento até uma temperatura suficientemente alta para fundir toda a amostra, mas sem permitir sua volatilização. O objetivo neste caso é homogeneizar e “apagar a memória térmica da amostra”. Em seguida o sistema é resfriado até uma temperatura suficiente para que toda a amostra seja cristalizada. Por fim, um aquecimento com taxa controlada é realizado e a temperatura de fusão dos componentes é registrada (WENDLANDT, 1986).

O equipamento é composto de um sistema de resfriamento que permite atingir temperatura de $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, suficiente para cristalizar inclusive os solventes orgânicos, como os alcanos encontrados no diesel (PERKIN ELMER, 2014).

Por meio de um planejamento é possível variar a composição do sistema de forma a cobrir toda a faixa de composição desejada. É possível observar na Figura 5 a construção de um diagrama de equilíbrio sólido-líquido de um sistema binário tricaprilina + ácido mirístico realizado por ROLEMBERG (2002), onde no eixo das ordenadas no gráfico da esquerda temos o fluxo de calor e no eixo das abscissas a temperatura em kelvin. No gráfico da direita o eixo das ordenadas tem-se a temperatura em kelvin e no eixo das abscissas a fração molar do sistema binário.

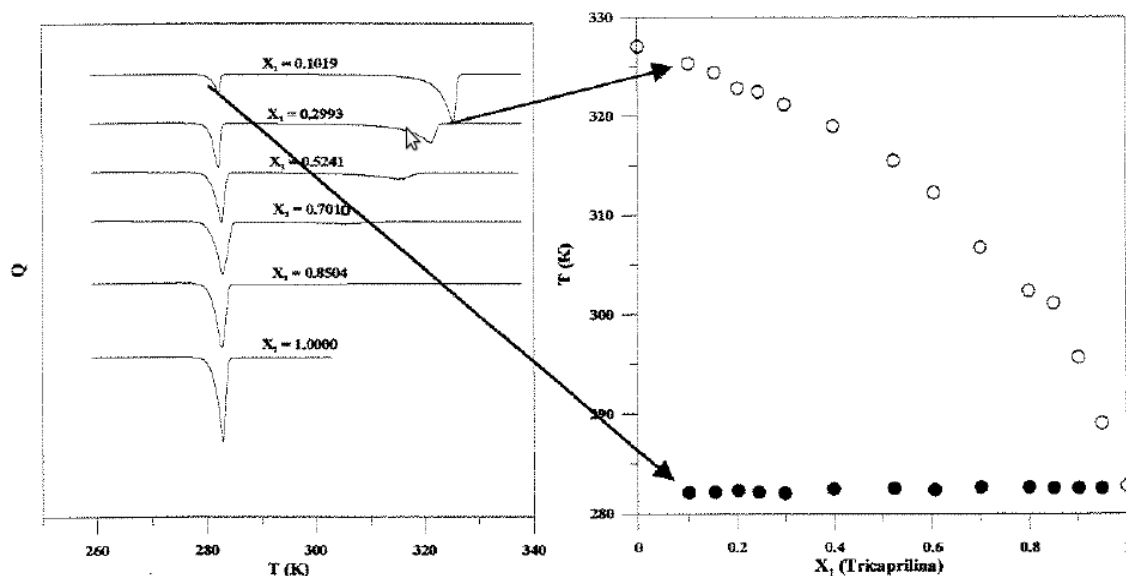


Figura 5 - Construção do diagrama de fases (direita) a partir das curvas do DSC (esquerda).
Fonte: ROLEMBERG (2002)

3.6 ESTADO DA ARTE

Neste tópico é descrito o estado da arte dos assuntos que compreendem este trabalho, ou seja, principais trabalhos na área de equilíbrio sólido-líquido utilizando DSC, predominantemente em matrizes similares às estudadas nesta pesquisa. A Tabela 1 mostra os sistemas utilizados, condições, metodologia e referência.

Dos 23 artigos pesquisados neste tópico, os sistemas mais estudados são os ácidos graxos (9), seguidos por ésteres etílicos (4), biodiesel + diesel (3), ésteres metílicos (3), alcanos (3) e por último biodiesel (1).

Embora a mistura de biodiesel+diesel tenha sido abordada em 3 trabalhos, não foram encontrados estudos contemplando esta mistura a partir de seus principais constituintes, o que é de suma importância para compreensão dos fenômenos envolvidos nas transições sólido-líquido destas misturas e auxiliar com relação a adição de biodiesel no diesel. Sendo assim, este trabalho irá cobrir essa deficiência.

Tabela 1 – Estado da Arte

SISTEMA	CONDIÇÕES	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
pCNB-naftaleno, tolan-stilbene e mCNB-mFNB	Taxa de aquecimento, 5 °C/min. Gás de purga, nitrogênio. Panelinha de alumínio hermética.	DSC modelo DT-30 da Shimadzu.	MATSUOKA e OKAWA, 1989.
Óleos e gorduras comestíveis	Taxa de aquecimento, 5 K/min. Massa das amostras, 5 a 30 mg. Panelinha de alumínio hermética.	DSC modelo 200 da Netzch.	KAISERSBERGER, 1989.
Hexadecano + Octacosano; hexadecano + hentetracontano; octacosano + hentetracontrano; hexadecano + octacosano + hentetracontano	Calibração, índio. Taxa de aquecimento, 1 °C/min. Massa das amostras, 4 a 8 mg. Panelinha de alumínio hermética.	DSC modelo 12E da Mettler.	PAUNOVIC e MEHROTRA, 2000.
Tetradecano + hexadecano	Calibração, índio. Taxa de aquecimento, 2 °C/min. Massa das amostras, 7 a 10 mg. Panelinha de alumínio hermética.	DSC modelo 2920 da TA Instruments.	HE, MARTIN e SETTERWAL, 2003.
Ácido graxos: oléico + esteárico; oléico + beénico; oléico + láurico; oléico + mirístico; oléico + palmítico; oléico + cáprico; oléico + caprílico	Taxa de aquecimento, 1 °C/min. Taxa de resfriamento, 2 a 3 °C/min. Massa das amostras, 5 a 10 mg.	DSC modelo SSC5200 da Seiko Denshi.	INOQUE <i>et al</i> , 2004a, b, c.
Misturas binárias com ésteres metílicos de ácidos graxos	JIS K2269	Cloud Point Tester modelo MCP-102 da Tanaka.	IMAHARA, MINAMI e SAKA, 2006.

Continua

Tabela 1 – Estado da Arte

continuação			
SISTEMA	CONDIÇÕES	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
Biodiesel de óleo de peixe por rota etílica + diesel	ASTM D 2700-91	Cloud Point Tester modelo Set H-2560 da Humboldt Mfg. Co.	JOSHI e PEGG, 2007.
Ácido cáprílico + ácido cáprico; ácido cáprico + ácido láurico; ácido láurico + ácido mirístico; ácido mirístico + ácido palmítico; ácido palmítico + ácido esteárico; ácido caprílico + ácido láurico; ácido cáprico + ácido mirístico; ácido láurico + ácido palmítico; ácido mirístico + ácido esteárico; ácido caprílico + ácido mirístico; ácido cáprico + ácido palmítico; ácido láurico + ácido esteárico	Calibração, índio, ciclohexano e naftaleno. Taxa de aquecimento e resfriamento, 1 °C/min. Massa das amostras, 2 a 5 mg.	DSC modelo MDSC 2920 da TA Instruments.	COSTA <i>et al.</i> , 2009a, b, c.
Palmitato de etila + caprilato de etila; palmitato de etila + caprato de etila; palmitato de etila + laurato de etila; palmitato de etila + miristato de etila; palmitato de etila + oleato de etila; palmitato de etila + linoleato de etila	Panelinha de alumínio hermética.		COSTA <i>et al.</i> , 2012.
Biodiesel de rota metílica e etílica proveniente de gorduras de aves + diesel	ASTM D2500-09. Taxa de aquecimento, 1°C/min. Massa das amostras, 10 mg.	DSC modelo 2920 da TA Instruments.	RAMALHO <i>et al.</i> , 2012.

Continua

Tabela 1 – Estado da Arte

continuação			
SISTEMA	CONDIÇÕES	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
Biodiesel de óleo de mamona + palma + diesel	ASTM D-2500	Cloud Point Tester.	MEJÍA, SALGADO e ORREGO, 2013.
Ésteres metílicos: caprato, laurato, miristato, palmitato, estearato, oleato e araquidato	Calibração, naftaleno e n-heptacosano. Taxa de aquecimento, 1,2 K/min.	DSC modelo Micro DSC 7 Setaram.	KOUKOW, MAPIHAN e PAULY, 2013.
Laurato de etila + palmitato de etila + estearato de etila; oleato de etila + laurato de etila + palmitato de etila	Calibração, índio, ciclohexano, naftaleno e n-decano. Taxa de aquecimento e resfriamento, 1 K/min.	DSC modelo MDSC 2920 da TA Instruments.	ROBUSTILLO <i>et al.</i> , 2013a, b.
Laurato de etila + palmito de etila + miristato de etila	Massa das amostras, 2 a 5 mg. Panelinha de alumínio hermética.		ROBUSTILLO <i>et al.</i> , 2014.
Sistemas binários, pseudobinários e ternários dos ácido: láurico, palmítico, mirístico e esteárico	Taxa de aquecimento, 2 a 5 °C/min.	DSC modelo 1star da Mettler.	ZHAO <i>et al.</i> , 2014.
Biodiesel de rota metílica		Análise estatística, software Synergy, versão KaleidaGraph	MOSER, 2014.

Continua

Tabela 1 – Estado da Arte

continuação e conclusão			
SISTEMA	CONDIÇÕES	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
n-octadecano + ácido cáprico; n-octadecano + ácido láurico	Calibração, índio, chumbo e zinco. Taxa de aquecimento, 1 K/min. Panelinha de alumínio hermética de 40 µL.	DSC modelo 30 da Mettler.	WEI, HAN e WANG, 2014.
Mistura binária de palmitato de metila + estearato de metila	Taxa de aquecimento, 4 °C/min. Massa das amostras, 3 a 8 mg. Panelinha de alumínio hermética.	DSC modelo 2910 da TA Instruments.	XU <i>et al.</i> , 2014.

FONTE: MATSUOKA e OKAWA (1989); KAISERBERGER (1989); PAUNOVIC e MEHROTRA (2000); HE, MARTIN e SETTERWAL (2003); INOQUE *et al.* (2004a, b, c); IMAHARA, MINAMI e SAKA (2006); JOSHI e PEGG (2007); COSTA *et al.* (2009a, b, c); COSTA *et al.* (2012); RAMALHO *et al.* (2012); MEJIA, SALGADO e ORREGO (2013); KOUKOW, MAPIHAN e PAULY (2013); ROBUSTILLO *et al.* (2013a, b); ROBUSTILLO *et al.* (2014); ZHAO *et al.* (2014); MOSER (2014); WEI, HAN e WANG (2014); Xu *et al.*, (2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado a descrição da técnica aplicada no trabalho, indicando os sistemas estudados, a metodologia adotada e materiais. Os experimentos foram realizados na Central Analítica das Usinas Piloto e no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS), ambos da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram da marca Fluka Analytical. A fórmula e o grau de pureza mínima dos reagentes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados, suas fórmulas e pureza.

Reagentes	Fórmula	Pureza Mínima
Ácido cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	99,0%
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	99,0%
n-Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	99,0%
Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	99,0%
Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	99,5%

Fonte: SIGMA ALDRECH (2014)

O índio com pureza de 99,9% utilizado para a calibração do equipamento foi fornecido pela Perkin Elmer. Os recipientes de acondicionamento das amostras, compostos por panelinha de alumínio com capacidade de 50 μ L e tampas de alumínio, foram adquiridas também da Perkin Elmer. O nitrogênio 5.0 analítico (pureza de 99,999%) foi adquirido da White Martins.

Algumas propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho, como peso molecular, temperatura de fusão, estrutura química bem

como número de registro CAS, se encontram em anexo nas Tabelas A1, A2, B1, B2 e C1.

4.2 SISTEMAS ESTUDADOS

Foram obtidas curvas de equilíbrio sólido-líquido para sistemas binários e pseudo-binários envolvendo os ésteres palmitato de metila e estearato de metila na presença de n-hexadecano. A partir destes dados foi construído o diagrama ternário envolvendo estes componentes. A Tabela 3 apresenta todos os sistemas abordados.

Tabela 3 – Sistemas Estudados

Sistema	Sigla
Binário	
Palmitato de metila (1) + n-Hexadecano (2)	MPH
Estearato de metila (1) + n-Hexadecano (2)	MEH
Palmitato de metila (1) + Estearato de metila (2)	MPE
Pseudo-binário	
{Palmitato de metila 20% + Estearato de metila 80%} (1) + n-Hexadecano (2)	M20PEH
{Palmitato de metila 40% + Estearato de metila 60%} (1) + n-Hexadecano (2)	M40PEH
{Palmitato de metila 60% + Estearato de metila 40%} (1) + n-Hexadecano (2)	M60PEH
{Palmitato de metila 80% + Estearato de metila 20%} (1) + n-Hexadecano (2)	M80PEH
Ternário	
Palmitato de metila (1) + Estearato de metila (2) + n-Hexadecano (3)	MPEH

Fonte: A autora (2015)

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

A metodologia de preparo das amostras ora descrito foi empregada tanto nos experimentos de obtenção de ESL, quanto na etapa de validação da técnica de DSC.

As substâncias puras foram fundidas à temperatura constante de 50 °C e as amostras foram preparadas misturando-se quantidades conhecidas das mesmas, onde utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,1 miligramas, modelo AUX 320, da marca Shimadzu. Cada amostra foi preparada de forma a se obter aproximadamente 100 mg da mistura. Primeiramente foram pesados os ésteres e em seguida adicionado o n-hexadecano, a fim de evitar a volatilização deste último durante a preparação. Após a pesagem, as amostras foram fundidas novamente na temperatura de 50 °C e homogeneizadas. Após a fusão, as amostras foram mantidas em frascos fechados à temperatura ambiente. A composição das amostras foram variadas a fim de se varrer toda a extensão da curva de ESL. Foram utilizadas 10 amostras para a construção da curva de equilíbrio, tanto para os sistemas binários quanto para os pseudo-binários.

Após o preparo das amostras, transferia-se uma alíquota para a panelinha. Para determinação das massas das amostras foi utilizada uma microbalança de alta performance com sensibilidade máxima de 0,1 microgramas, da marca Perkin Elmer e modelo AD6. A quantidade de alíquota colocada em cada panelinha, era suficiente para cobrir o fundo da mesma, variando de 2 a 3 mg. Em seguida, as panelinhas eram fechadas hermeticamente com o auxílio da prensa encapsuladora e encaminhada para análise no DSC.

4.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ESL VIA DSC

Os dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) dos sistemas propostos foram obtidos empregando a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi utilizado o equipamento modelo DSC 8500 com amostrador automático da Perkin Elmer (Figura 6), que permite o registro da temperatura na qual os eventos ocorrem, bem como a quantidade de energia fornecida ou removida pelo equipamento para compensar o desequilíbrio térmico do sistema. Por apresentar esta característica o equipamento é dito como sendo um DSC de compensação de potência e não de fluxo de calor.



Figura 6 - DSC 8500 com amostrador automático marca Perkin Elmer.
Fonte: PERKIN ELMER (2014)

Amostras de massas e composições conhecidas dos sistemas a serem analisados foram colocadas em panelinhas, conforme descrito no tópico 4.3. Após isso foram fechadas com as tampas e seladas na prensa antes de serem levadas ao DSC para realização das corridas.

Na etapa inicial do projeto, sistemas binários da literatura foram reproduzidos neste equipamento, a fim de avaliar os parâmetros de operação da técnica, como taxa de aquecimento, vazão do gás de purga (responsável pela inertização do ambiente) e massa da amostra. Em todos os experimentos foi utilizado nitrogênio gasoso de alta pureza (5.0) com vazão de 20 mL/min.

A fim de homogeneizar, evitar o efeito de “memória térmica”, e controlar os efeitos do polimorfismo, todas as amostras passaram por uma etapa de pré tratamento no próprio DSC antes de iniciar a obtenção dos dados do ESL. As etapas, com suas características, taxas e duração são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Etapa, característica, taxa e duração das corridas realizadas no DSC.

ETAPA	CARACTERÍSTICA	TAXA	DURAÇÃO
Início	Temperatura a 25 °C		
Procedimento para apagar a “memória térmica”	Aquecer 15 °C acima do maior ponto de fusão	5 °C/min	*
	Isoterma	0 °C/min	10 minutos
	Resfriar até 25 °C abaixo do menor ponto de fusão	2 °C/min	*
	Isoterma	0 °C/min	10 minutos
Aquecimento	Aquecer 15 °C acima do maior ponto de fusão	1°C/min	*

Nota: * A duração de cada etapa depende do sistema que está sendo analisado, devido a variação dos pontos de fusão entre eles. As corridas para os componentes puros tinham duração entre 57 minutos a 1h30min. Os sistemas binários e pseudo-binários as corridas de menor duração foram de 1h44min e a de maior 2h02min.

Fonte: A autora (2015).

Para a construção do diagrama de ESL foi utilizado o último pico (transição na maior temperatura) que representa a fusão total da amostra, ou seja, o ponto de névoa da mistura.

No presente trabalho foi realizada a calibração do equipamento, utilizando o elemento índio como padrão, na taxa de aquecimento de 1 °C/min. Os demais procedimentos, como estabilização, limpeza e quantidade de corridas, obedeceram as recomendações do fabricante.

4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação do método, além de ser necessária, tem como objetivo garantir a confiabilidade dos resultados gerados, assegurando um nível adequado de precisão e exatidão.

A precisão e a exatidão são conceitos que muitas vezes são confundidos, pois a Figura 7 ilustra essa diferença. Porém a precisão mede o quão bem os resultados obtidos se assemelham entre si, e a exatidão mede o

quanto o valor obtido se assemelha ao valor de referência ou tido como verdadeiro (LANÇAS, 2004).

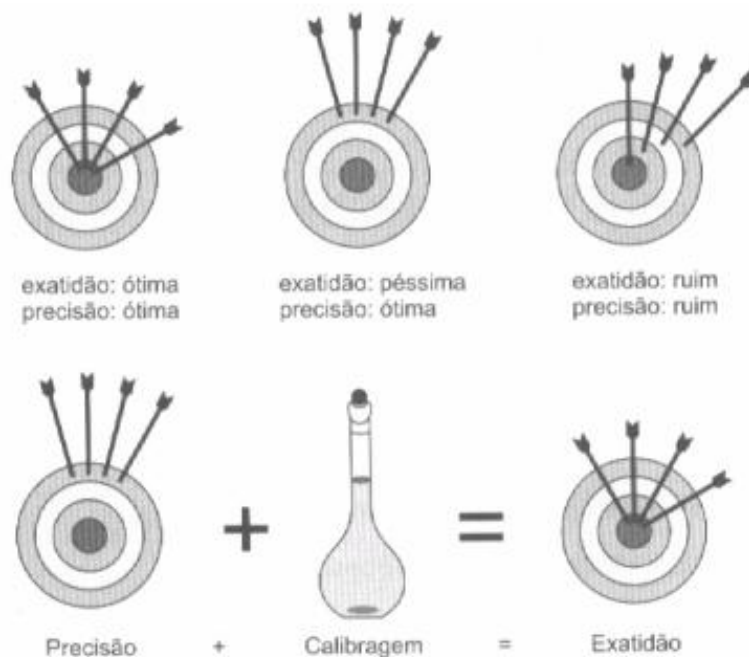


Figura 7 – Inter-relação entre exatidão e precisão.
Fonte: LANÇAS (2004)

De acordo com WHO (1992), o termo validação é definido como a avaliação sistemática de um procedimento analítico para demonstrar que este está sob as condições nas quais ele deve ser aplicado.

Para se ter confiabilidade dos resultados, as análises devem ocorrer pelo menos em duplicata, sendo preferível em triplicata (THOMPSON *et al.*, 1999).

Na prática, a precisão pode ser determinada através da estimativa do desvio padrão absoluto (s), juntamente com o coeficiente de variação (CV) equações (1) e (2) (RIBANI *et al.*, 2004; MORETTIN; BUSSAB, 2010):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1)$$

Onde \bar{x} é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), x_i é o valor individual de uma medição e n é o número de medições.

$$CV = \frac{s}{x_{méd}} * 100 \quad (2)$$

Onde s é o desvio padrão absoluto, $x_{méd}$ é a média aritmética das medições.

O coeficiente de variação traduz a precisão, ou seja, pode se afirmar que o método é preciso quando a porcentagem do coeficiente de variação não ultrapassar 5% (MORETTIN; BUSSAB, 2010).

Compreende-se como exatidão do método, a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência julgado como verdadeiro. Quando aplicada a uma série de resultados decorrentes de ensaio, resulta na combinação de erros aleatórios e sistemáticos (INMETRO, 2007; THOMPSON *et al.*, 1999).

O erro relativo é usualmente utilizado para determinar a exatidão. A fórmula para o cálculo é dada pela equação (3):

$$E = \left| \left(\frac{\text{valor medido} - \text{valor teórico}}{\text{valor teórico}} \right) * 100 \right| \quad (3)$$

A exatidão pode ser considerada satisfatória quando a porcentagem não ultrapassar 10% (MORETTIN; BUSSAB, 2010).

Outra forma de medir a dispersão de uma amostra, ou seja, o quanto está afastada ou próxima dos dados em torno da média é a amplitude máxima, equação (4).

$$AM = \text{maior valor}_{\text{observado}} - \text{menor valor}_{\text{observado}} \quad (4)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados a construção dos diagramas e os resultados obtidos na determinação dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido através da técnica de DSC.

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE DSC EMPREGADA

5.1.1 Avaliação da exatidão e precisão do método

Neste trabalho a precisão e a exatidão foram calculadas para os padrões n-hexadecano, tetradecano, estearato de metila, palmitato de metila e ácido cáprico.

A partir dos dados da Tabela 5 é possível avaliar a precisão das temperaturas de fusão (T_f) experimental. A Tabela 6 remete a uma comparação dos dados experimentais com os publicados na literatura e encontrados na base de dados NIST, a fim de verificar a exatidão do método.

Os dados utilizados da literatura são valores das temperaturas de fusão obtidas com a mesma técnica empregada neste trabalho, DSC. Já os dados do NIST correspondem a faixas de temperaturas de fusão obtidos por diversas técnicas experimentais.

Tabela 5 – Desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) das triplicatas.

PADRÕES	EXPERIMENTAL					
	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	T _{f3} (°C)	MÉDIA T _f (°C)	s	CV (%)
n-Hexadecano	18,06	18,03	18,08	18,06	0,01	0,04
Tetradecano	5,65	5,69	5,69	5,68	0,01	0,21
Ácido Cáprico	30,22	30,26	30,28	30,25	0,02	0,07
Estearato de Metila	38,01	37,86	37,84	37,90	0,05	0,13
Palmitato de Metila	28,94	28,90	28,86	28,90	0,02	0,07

Fonte: A autora (2015)

Tabela 6 – Avaliação da exatidão (E) dos dados experimentais quando comparados com os dados da literatura e com dados da base NIST.

PADRÕES	EXPERIMENTAL	LITERATURA			NIST		
	MÉDIA T _f (°C)	T _f (°C)		E (%)	T _f (°C)	MÉDIA T _f (°C)	E (%)
n-Hexadecano	18,06	17,9	¹	0,89	16,85 - 18,85	17,85	1,18
Tetradecano	5,68	5,3	¹	7,17	4,65 - 6,45	5,55	2,34
Ácido Cáprico	30,25	31,27	²	3,26	28,85 - 32,85	30,85	1,94
Estearato de Metila	37,90	38,45	³	1,43	36,85 - 39,35	38,1	0,52
Palmitato de Metila	28,90	29,75	³	2,86	28,85 - 30,85	29,85	3,18

Fonte: ^{*}54 autores diferentes; ^{**}32 autores diferentes; ^{***}12 autores diferentes; ¹HE; MARTIM; SETTEWAL (2003); ²COSTA *et al.* (2009); ³KOUAKOU; MAPIHAN; PAULY (2013); ⁴BOELHOUWER; NEDERBRAGT; VERBERG (1950); ⁵KURTZ (1952); ⁶GAIKWAD; SUBRAHMANYAN (1985); ⁷BABICH; HWANG; MOUNNTS (1992); ⁸WHITMORE; STUHERLAND; ⁹COSBY (1942); ¹⁰WIRTH; DROEGE; WOOD (1956); ¹¹CHICKOS *et al.* (1991); A autora (2015).

O coeficiente de variação (CV) obtido foi inferior a 5%, valor este limite para considerar os dados precisos. A exatidão (E) também foi menor que 10%, caracterizando o método como exato. Portanto, é possível afirmar que a metodologia é precisa e exata.

As curvas de DSC para os padrões utilizados neste trabalho encontram-se no apêndice (Figuras A1 a A5).

5.1.2 Reprodução de dados da literatura

Com o intuito de reproduzir dados de equilíbrio sólido-líquido envolvendo constituintes do biodiesel encontrados na literatura, fez-se uma avaliação da metodologia experimental utilizada. Para melhor avaliar os resultados obtidos, tanto de precisão e exatidão, calculou-se o desvio padrão (s), o coeficiente de variação e a amplitude máxima (AM) para as temperaturas de fusão experimentais, obtidas pelas curvas do DSC. Na comparação com a literatura avaliou-se a exatidão, conforme mencionado na Tabela 7. O sistema binário avaliado foi o MPE {palmitato de metila (1) + estearato de metila (2)}

Tabela 7 - Desvio padrão, coeficiente de variação e amplitude máxima para o sistema binário MPE.

x_1	EXPERIMENTAL							LITERATURA*	
	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}	MÉDIA T_f	s	CV (%)	AM (°C)	T_f	E(%)
0	38,01	37,86	37,84	37,90	0,05	0,13	0,17	39,52	4,09
0,2	33,84	34,25	34,25	34,11	0,13	0,38	0,41	35,04	2,64
0,4	29,71	29,77	29,79	29,76	0,02	0,07	0,08	31,65	5,98
0,6	26,05	26,19	26,07	26,10	0,04	0,15	0,14	27,61	5,46
0,8	23,80	24,19	24,20	24,06	0,12	0,50	0,40	25,47	5,52
1	28,74	28,80	28,76	28,77	0,16	0,56	0,06	30,15	4,59
Média da Amplitude Total e da Exatidão							0,21	4,71	

Fonte: *ROCHA (2011); A autora (2015)

Pode-se observar pelos resultados apresentados na Tabela 7, que houve uma proximidade entre os valores do coeficiente de variação (CV) e da amplitude máxima (AM) comprovando a reprodutibilidade do método. Tanto

para um componente conforme descrito no tópico 5.1.1, como para sistemas com mais componentes, o método utilizado se mostrou preciso. Para obtenção de um desvio das temperaturas experimentais, utilizou-se a amplitude máxima (AM). A amplitude máxima é a medida mais crítica se comparando com o desvio padrão e o coeficiente de variação, pois esta medida correlaciona a diferença entre a maior e menor temperatura obtida. O sistema avaliado (MPE) apresentou amplitude máxima de 0,21 °C, demonstrando mais uma vez a exatidão da técnica empregada (DSC).

Com a análise dos resultados de precisão, coeficiente de variação e a exatidão obtidas nos tópicos 5.1.1 e 5.1.2, denota uma apropriada reprodutibilidade do método, indicando a adequação da técnica utilizada.

5.2 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE ESL A PARTIR DAS CURVAS DE DSC

Para a obtenção das curvas empregando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e construção dos diagramas de ESL, a fração molar dos sistemas variou de 0 a 1 com intervalos de aproximadamente 0,1 molar, para que se cobrisse toda a região do diagrama.

Na Figura 8 é possível observar como as curvas de ESL são obtidas a partir das curvas do DSC.

O sistema MPH {palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)} foi escolhido para ilustrar este procedimento.

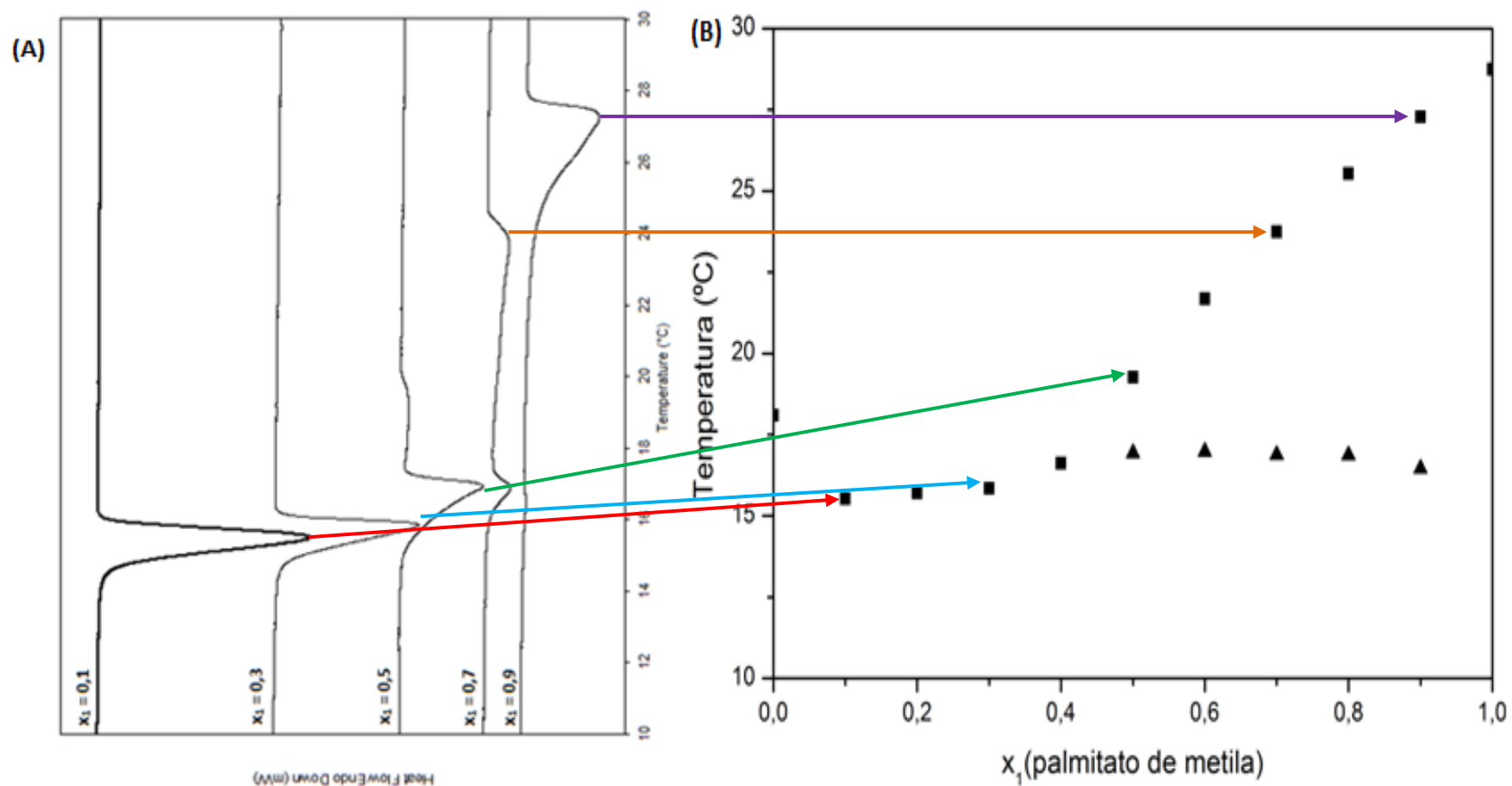


Figura 8 – Construção do diagrama de fases (B) a partir das curvas do DSC (A) para o sistema binário MPH {palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)}.

Fonte: A autora (2015)

Cada pico observado nas curvas obtidas pelo DSC é relacionado a uma transição de fase que ocorre no sistema MPH {palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)}. Na Figura 8 é possível observar que para $x_1 = 0,1$ e $x_1 = 0,3$ há presença de apenas 1 pico, que indica a fusão total da amostra à temperatura de aproximadamente 15,53 °C e 15,85 °C, respectivamente. Ainda na mesma figura, para as composições $x_1 = 0,5$, $x_1 = 0,7$ e $x_1 = 0,9$ observa-se 2 picos: o pico do eutético, menor temperatura, e o pico da fusão total da amostra, temperatura maior.

A presença do eutético é indicada pela análise completa da curva, o que será abordado no tópico 5.3.1.

Provavelmente, algumas formas polimórficas foram detectadas nos sistemas estudados. Entretanto, a determinação das estruturas polimórficas presentes nas amostras não podem ser avaliadas pela técnica empregada, demandando a utilização de outras técnicas, como já mencionado no tópico 3.2.

5.3 DIAGRAMAS DE FASES DE ESL

Neste trabalho foram determinados sete diagramas de fases dos equilíbrios sólido-líquidos conforme descrito no tópico 4.2. Estes sistemas são apresentados obedecendo à seguinte divisão: sistemas binários, sistemas pseudo-binários e sistema ternário.

5.3.1 Sistemas Binários

Os três sistemas binários abordados neste trabalho são listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Sistemas binários

SISTEMA	SIGLA	FIGURA
palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2)	MPH	10
estearato de metila (1) + n-hexadecano (2)	MEH	11
palmitato de metila (1) + estearato de metila (2)	MPE	12

Fonte: A autora (2015).

Para os sistemas da Tabela 8, foram encontrados prováveis pontos eutéticos, ou seja, ponto onde ocorre a cristalização simultânea de ambos os componentes, próximo a região de $x_1 = x_e \cong 0,1$ nas temperaturas $T_e = 15,53\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_e = 15,83\text{ }^{\circ}\text{C}$, para os dois primeiros sistemas (MPH e MEH). Para o sistema MPE o ponto eutético ocorre próximo a região de $x_1 = x_e \cong 0,8$ na temperatura $T_e = 23,80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As figuras 9b, 10b e 11b, apresentam características típicas de eutéticos. Somente no primeiro sistema, MPH, observou-se um provável ponto peritético próximo a região de $x_1 = x_p \cong 0,4$ na temperatura $T_p = 16,62\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ponto peritético pode ser confirmado na Figura 9b a partir de prováveis transições sólido-sólido, com a formação de um novo composto “C”.

As possíveis regiões estão indicadas nas Figuras 9c, 10c e 11c, facilitando a visualização do ponto eutético e peritético.

A partir da fração $x_1 = 0,2$ há uma diferença de aproximadamente $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ na temperatura entre os sistemas MPH e MEH (Figuras 9a e 10a). O sistema com palmitato de metila, figura 9, compreende as temperaturas mais baixas comparado com o estearato de metila, figura 10.

Observa-se nas figuras 9, 10 e 11 que as curvas tendem à temperatura de fusão do componente 2 do sistema estudado, indicando mais uma vez a adequação da técnica.

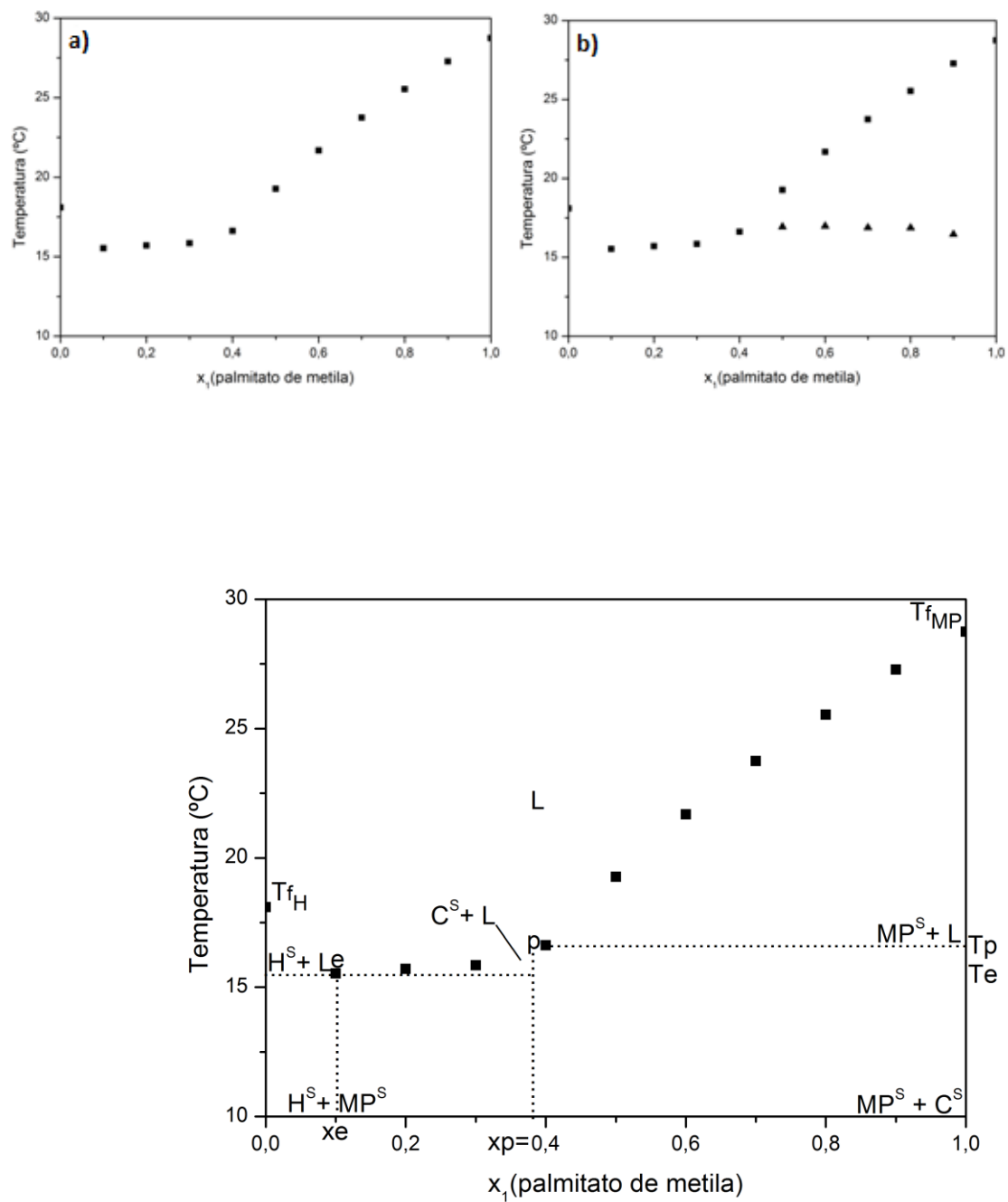


Figura 9 – Diagrama de fase MPH. (a) equilíbrio sólido-líquido; (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

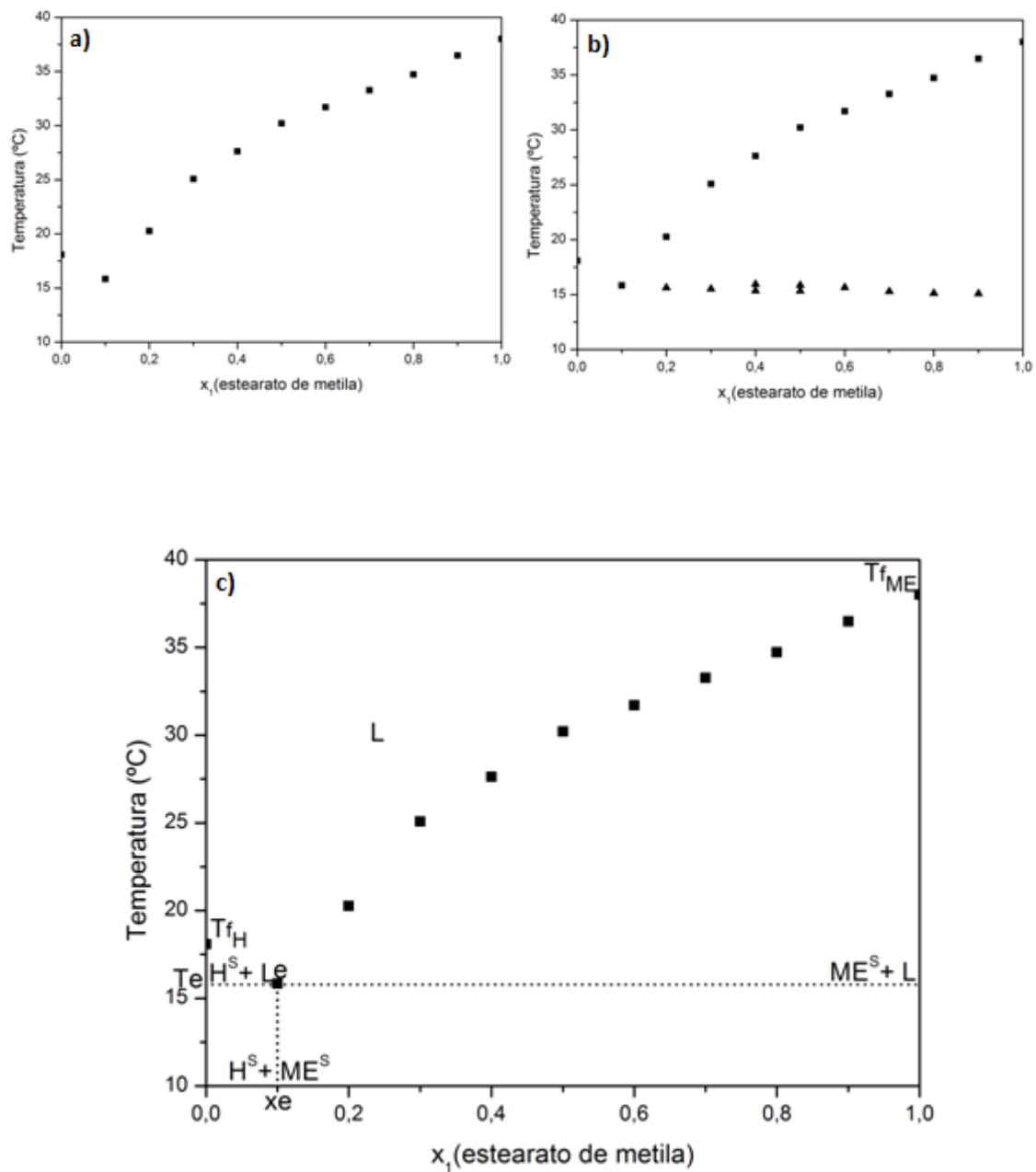


Figura 10 – Diagrama de fase MEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

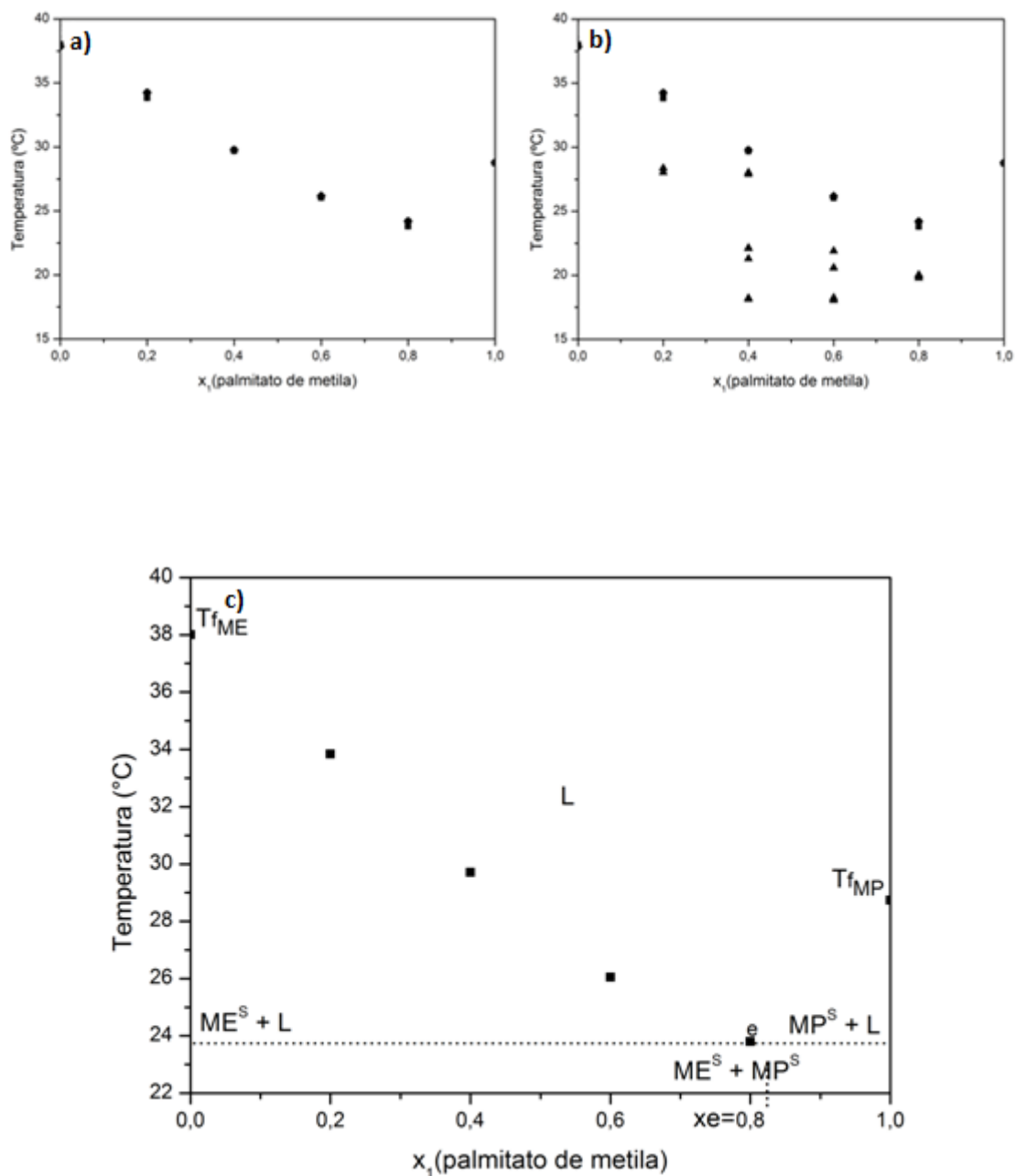


Figura 11 – Diagrama de fase MPE. (a) equilíbrio sólido-líquido; (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

A presença de ponto eutético nestes sistemas indica a possibilidade de misturas biodiesel-diesel apresentarem transição sólido-líquido menor do que a do próprio n-hexadecano.

5.3.2 Sistemas Pseudo-Binários

Foram avaliados quatro sistemas pseudo-binários, sendo estes listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Sistemas Pseudo-binários

SISTEMA	SIGLA	FIGURA
{palmitato de metila 20% + estearato de metila 80%} (1) + n-hexadecano (2)	M20PEH	13
{palmitato de metila 40% + estearato de metila 60%} (1) + n-hexadecano (2)	M40PEH	14
palmitato de metila 60% + estearato de metila 40%} (1) + n-hexadecano (2)	M60PEH	15
{palmitato de metila 80% + estearato de metila 20%} (1) + n-hexadecano (2)	M80PEH	16

Fonte: A autora (2015).

Todos os sistemas descritos na Tabela 9 apresentaram provável ponto eutético, com ocorrência entre as frações de $x_1 = x_e \cong 0,2$ para os sistemas M20PEH ($T_e = 15,23\text{ }^{\circ}\text{C}$) e M40PEH ($T_e = 14,98\text{ }^{\circ}\text{C}$) e $x_1 = x_e \cong 0,1$, para M60PEH ($T_e = 14,75\text{ }^{\circ}\text{C}$) e M80PEH ($T_e = 15,16\text{ }^{\circ}\text{C}$). As temperaturas obtidas nos experimentos são muito próximas no ponto eutético, independente da diferença evidenciada entre as frações. O ponto eutético pode ser confirmado nas Figuras 12b, 13b, 14b e 15b, com as prováveis transições sólido-sólido. Nestes sistemas não foi observado ponto peritético.

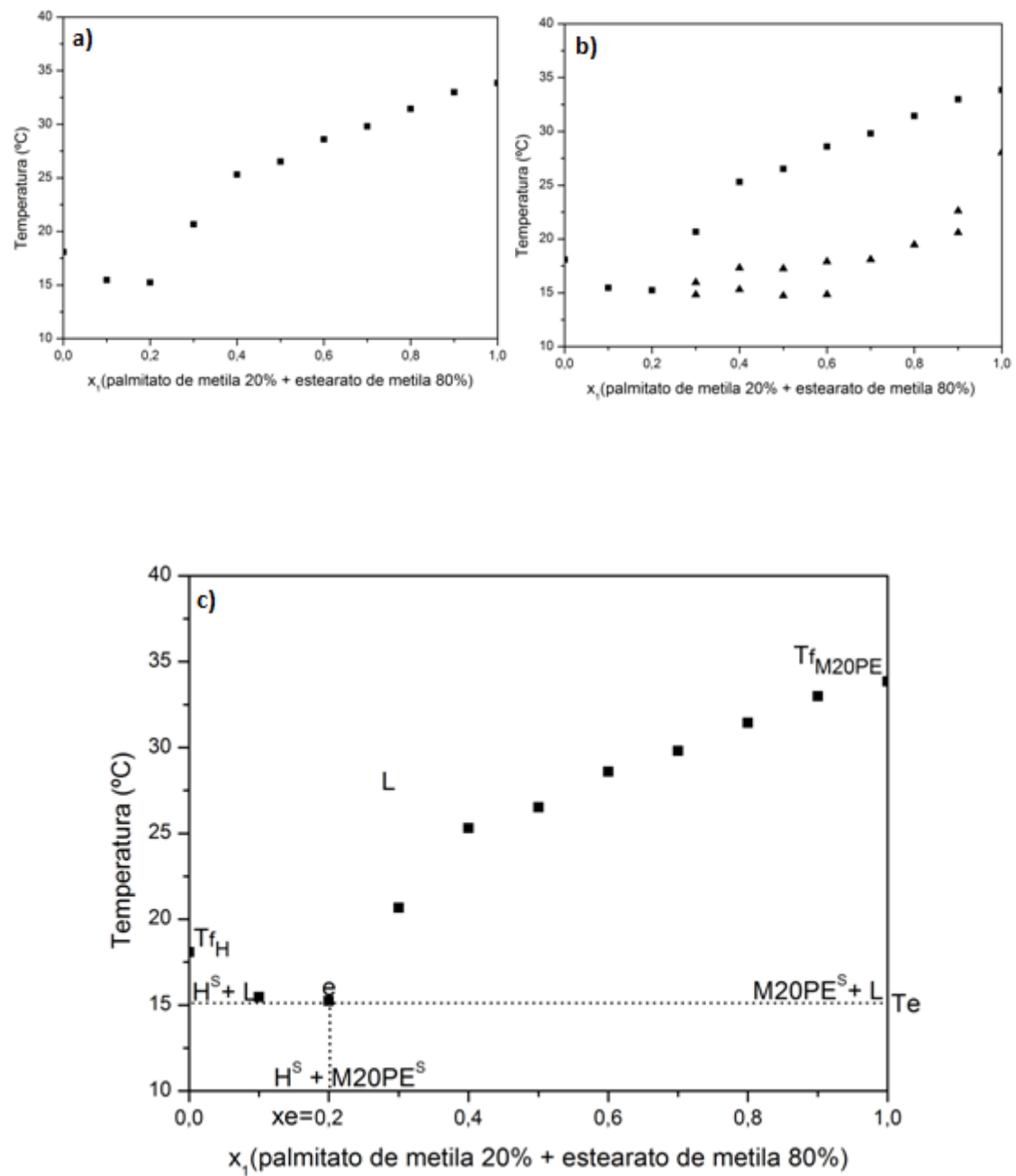


Figura 12 – Diagrama de fase M20PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

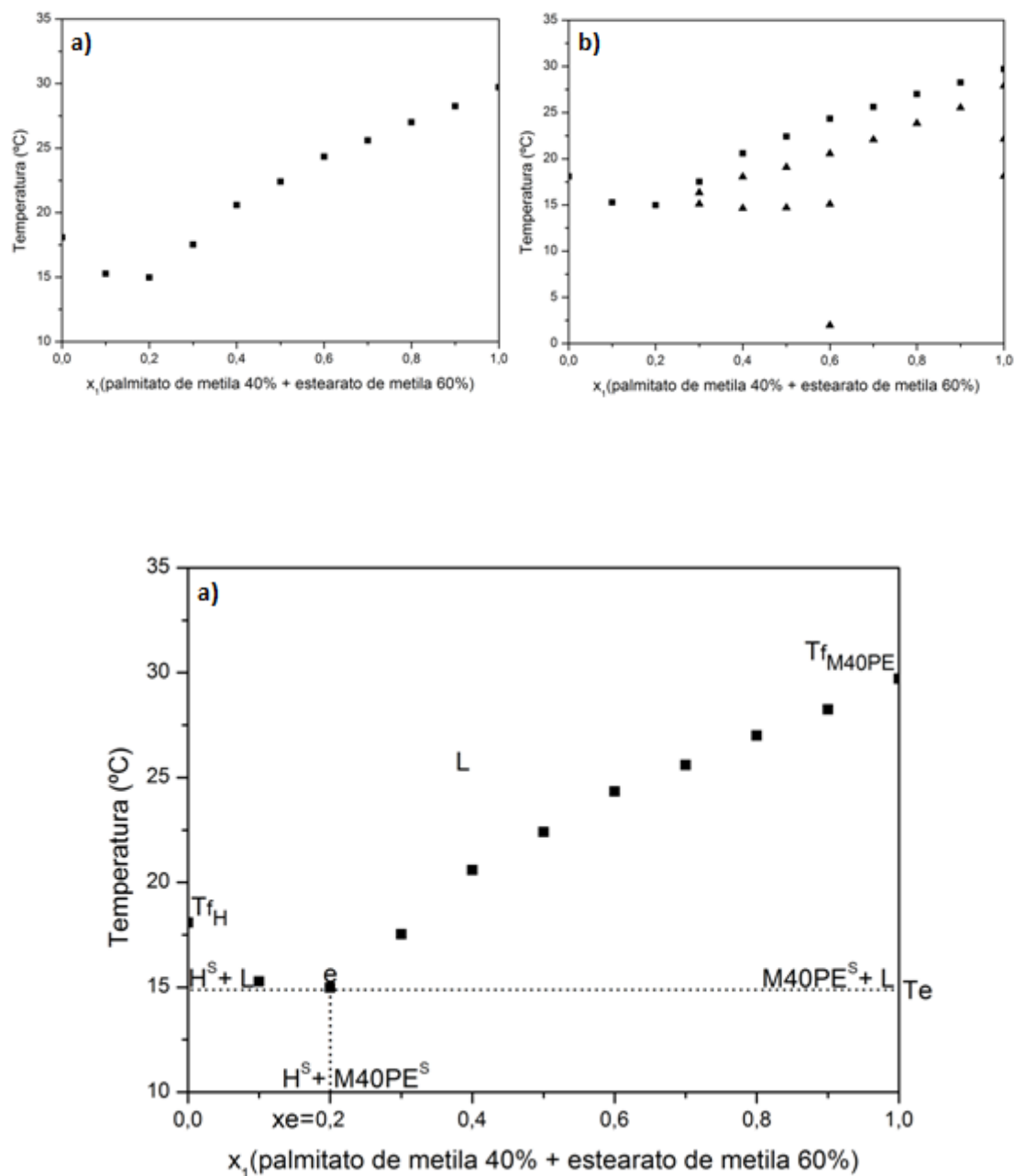


Figura 13 – Diagrama de fase M40PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

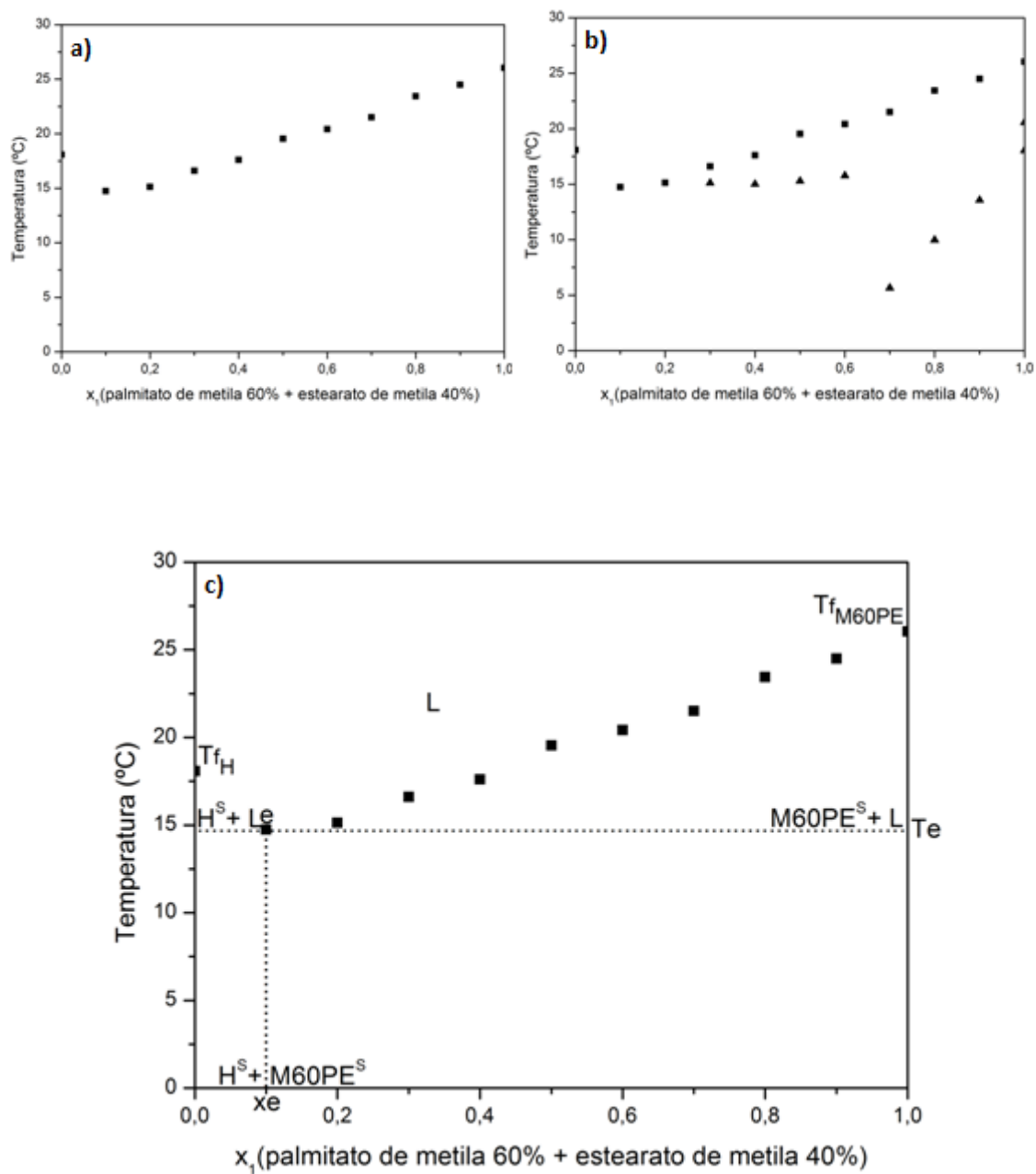


Figura 14 – Diagrama de fase M60PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

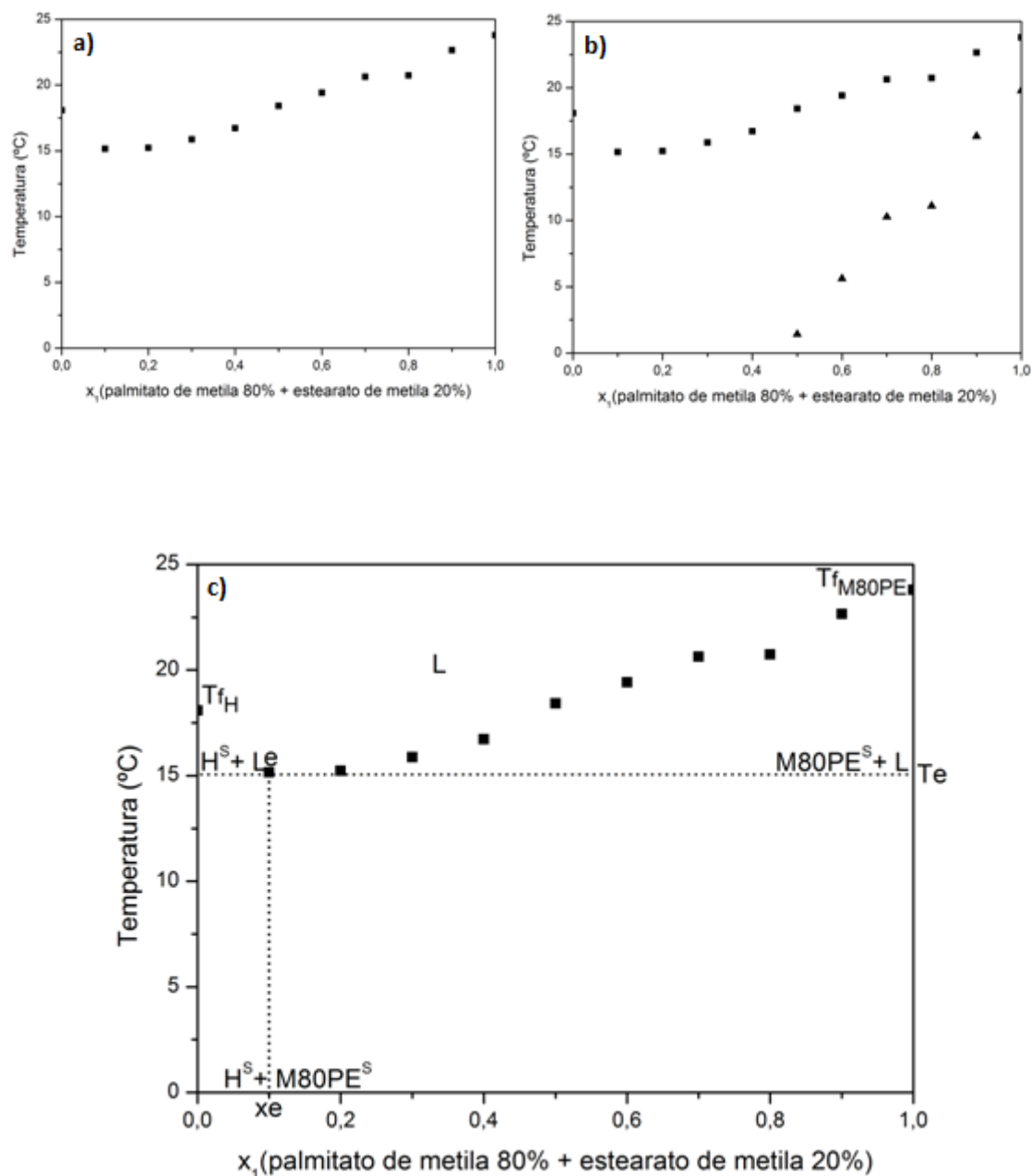


Figura 15 – Diagrama de fase M80PEH. (a) equilíbrio sólido-líquido, (b) equilíbrio sólido-líquido e prováveis transições sólido-sólido; (c) prováveis regiões.

Fonte: A autora (2015)

Quando os sistemas binários e pseudo-binários são sobrepostos (Figura 16) fica evidente que a provável região do ponto eutético se encontra na faixa compreendida entre as frações $x_1 = 0,1$ e $x_1 = 0,2$. Pode se observar ainda que todos os pontos abaixo ou igual à temperatura de fusão do n-hexadecano (linha tracejada) representa uma região ótima de trabalho no que se refere a transição sólido-líquido da mistura, pois apresentam a temperatura de fusão igual ou menor ao n-hexadecano.

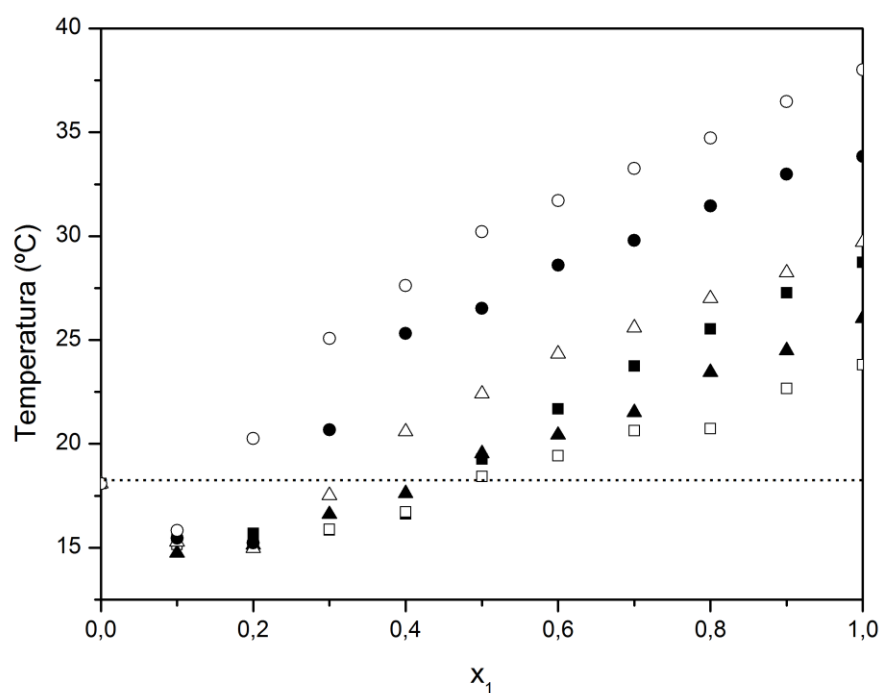


Figura 16 – Diagrama de fase para todas as temperaturas de fusão dos sistemas binários e pseudo-binários. ○ MEH; ● M20PEH; △ M40PEH; ▲ M60PEH; □ M80PEH; ■ MPH.

Fonte: A autora (2015)

Na Tabela 10 é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos para os sistemas binários e pseudo-binários, como: temperatura de fusão (T_f) para os componentes, fração (x_1) e temperatura do ponto eutético (T_e) e peritético (T_p).

Tabela 10 – Principais resultados obtidos para os sistemas binários e pseudo-binários deste trabalho.

SISTEMAS	$x_1 = 0$		EUTÉTICO		PERITÉTICO		$x_1 = 1$	
	componente	T_f °C	x_e	T_e (°C)	x_p	T_p (°C)	componente	T_f °C
MPH	n-hexadecano	18,06	0,10	15,53	0,40	16,62	metil palmitato	28,90
MEH	n-hexadecano	18,06	0,10	15,83			metil estearato	37,90
MPE	metil estearato	37,90	0,80	23,80			metil palmitato	28,90
M20PEH	n-hexadecano	18,06	0,20	15,23			20% palmitato de metila + 80% estearato de metila	33,84
M40PEH	n-hexadecano	18,06	0,20	14,98			40% palmitato de metila + 60% estearato de metila	29,71
M60PEH	n-hexadecano	18,06	0,10	14,75			60% palmitato de metila + 40% estearato de metila	26,05
M80PEH	n-hexadecano	18,06	0,10	15,16			80% palmitato de metila + 20% estearato de metila	23,80

Fonte: A autora (2015)

5.3.3 Sistema Ternário

O sistema ternário avaliado neste trabalho provém dos sistemas binários e pseudo-binários descritos nas seções 5.3.1 e 5.3.2. Este sistema está apresentado na Figura 17. É possível observar a superfície de equilíbrio ternário, onde a linha liquidus, bem como o eutético podem ser identificados. O eutético encontra-se na faixa de temperatura 14 a 16 °C. Pode-se observar ainda as composições que possuem ponto de névoa inferior ao do n-hexadecano.

Embora o palmitato de metila e o estearato de metila, além da combinação de ambos, ter representado de forma satisfatória o biodiesel no que se refere a transição sólido-líquido, fica claro nos resultados apresentados que o n-hexadecano puro não consegue representar a transição sólido-líquido do diesel. Isto fica evidenciado quando compara-se a temperatura de fusão destes componentes com os valores da transição sólido-líquido do biodiesel (0 °C a 16 °C) e do diesel (-16 °C a 0 °C).

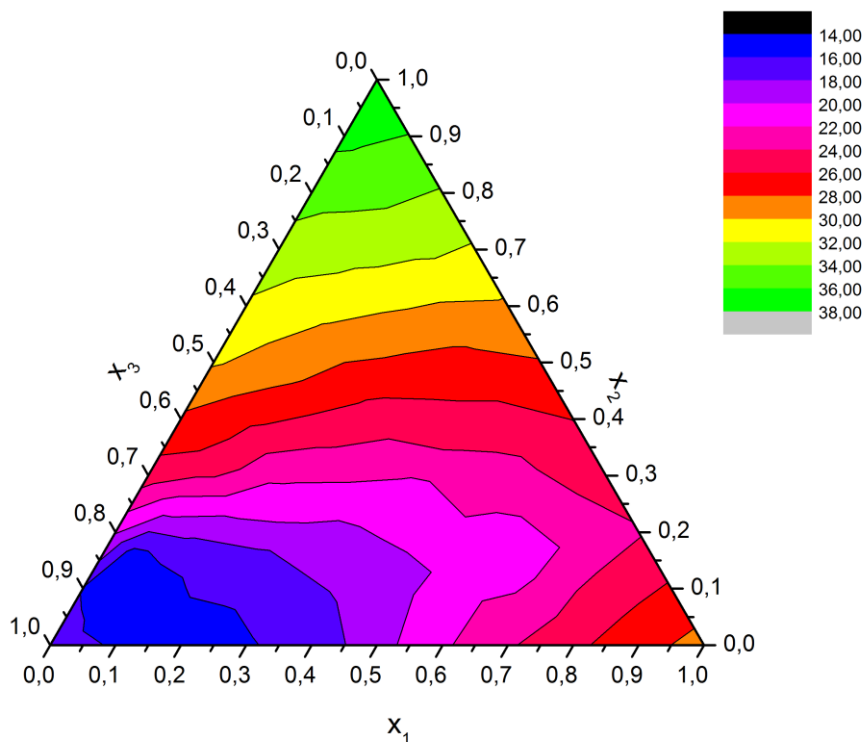


Figura 17 – Curva de nível de temperatura do sistema ternário formado por: palmitato de metila (1), estearato de metila (2) e n-hexadecano (3).

Fonte: A autora (2015)

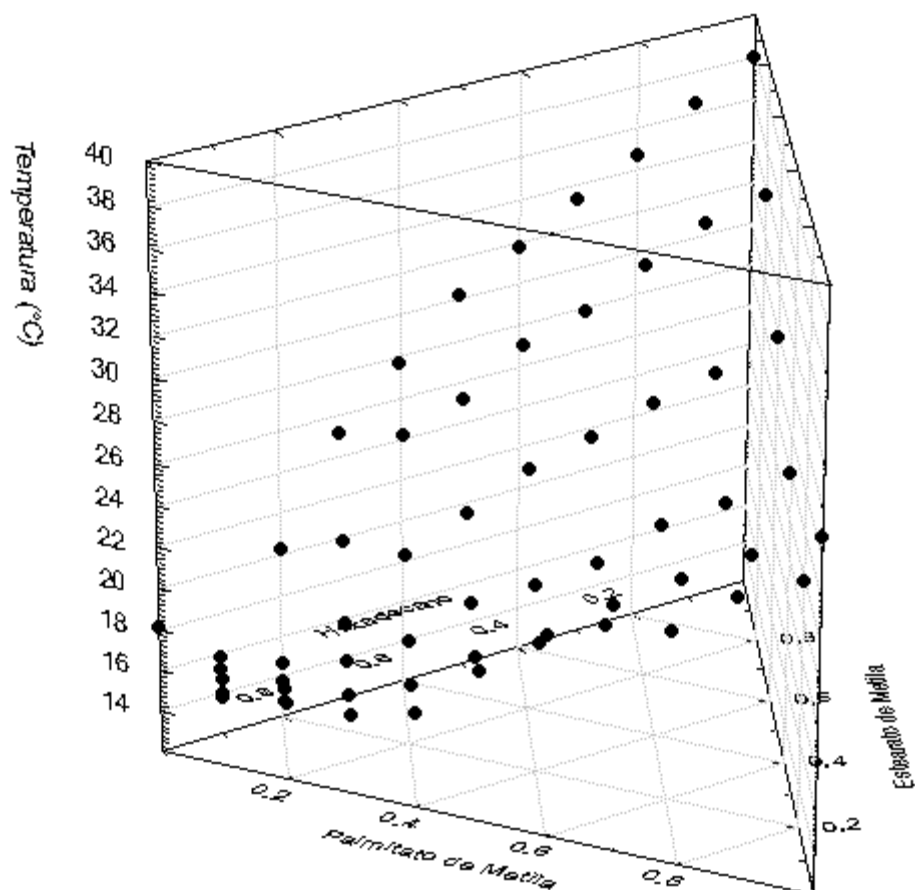


Figura 18 – Diagrama de fase ternário para palmitato de metila (1), estearato de metila (2) e n-hexadecano (3).

Fonte: A autora (2015)

A Figura 18 facilita a visualização do ponto eutético, caracterizado pelo abaixamento das curvas entre as frações 0,1 e 0,2 de palmitato de metila.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados os efeitos dos constituintes do biodiesel e do diesel, através de sistemas binários, pseudo-binários e ternário de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, palmitato de metila e estearato de metila, representando o biodiesel, com n-hexadecano como alcano representativo do diesel. Avaliou-se o comportamento térmico por meio de curvas de equilíbrio sólido-líquido (ESL) utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC), para determinar a transição sólido-líquido da mistura biodiesel-diesel. Tendo em vista os objetivos propostos inicialmente, verifica-se o cumprimento do que foi sugerido.

A técnica utilizada, calorimetria exploratória diferencial, foi muito útil para construção dos diagramas de fase. As informações obtidas nas curvas são amplas, pois em alguns sistemas ocorrem mais de um pico e para poder explicá-los faz-se necessário o uso de outras técnicas, como espectroscopia de infravermelho, a difratometria de raio-X e a microscopia de luz polarizada. Os resultados obtidos em relação ao desvio padrão, coeficiente de variação e a exatidão mostrou que a técnica de DSC é precisa e exata. Ressaltando a confiabilidade da técnica de DSC.

A comparação dos resultados experimentais com os dados da literatura e da base de dados NIST, demonstrou que os mesmos apresentam exatidão satisfatória.

A construção dos diagramas de ESL a partir das curvas do DSC, usando a temperatura de fusão da última transição ocorrida pela amostra, evidencia a compreensão do fenômeno relacionado a transição sólido-líquido.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), utilizados neste trabalho apresentaram uma representação satisfatória do biodiesel. As transições sólido-líquido obtida através do ESL encontram-se dentro da faixa descrita na literatura (0 °C a 16 °C).

O n-hexadecano foi utilizado como alcano representativo do diesel, porém, o mesmo não consegue representar a transição sólido-líquido do diesel.

O ESL das misturas estudadas tem como características a provável presença do ponto eutético e a possibilidade de formação do ponto peritético. O ponto peritético foi observado somente no sistema binário MPH na fração de 0,4.

Se na mistura de éster metílico com alceno a quantidade de éster for inferior a 20% não fará diferença significativa na transição sólido-líquido ao se utilizar palmitato de metila, e/ou, estearato de metila, pois nesta região as temperaturas são muito próximas. A menor temperatura é 14,75 °C e a maior 15,83 °C.

A partir do ponto eutético a diferença é significativa e torna-se mais favorável utilizar o palmitato de metila do que o estearato de metila no ponto de vista prático. Este comportamento está relacionado com o ponto de fusão do palmitato de metila ser inferior a do estearato de metila. A diferença entre eles é de aproximadamente 10 °C .

Este trabalho, partindo de uma abordagem fundamental, permitiu uma melhor compreensão do comportamento da mistura biodiesel-diesel no tocante a transição sólido-líquido.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros pode-se buscar:

- ✓ Compreender de forma mais detalhada a fase sólida dos sistemas estudados para encontrar uma explicação bem fundamentada dos eventos registrados abaixo da linha liquidus pelo DSC.
- ✓ Modelar os diagramas de fases dos sistemas binários e pseudo-binários encontrados neste trabalho.
- ✓ Trabalhar com novos sistemas sintéticos para a representação do diesel de petróleo.
- ✓ Avaliar como os aditivos de ponto de névoa do diesel influenciam no equilíbrio sólido-líquido do sistema sintético do biodiesel.
- ✓ Estudar sistemas reais de mistura de biodiesel + diesel, definir o sintético que mais se aproxima do real.
- ✓ Comparar o ponto de névoa entre as técnicas do DSC e do Cloud Point Tester.

REFERÊNCIAS

ALTIPARMAK, D., KESKIN, Ali, KOCA, Atilla e GÜRÜ, Metin. **Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester**. Bioresource Technology, 241-246, 2007.

BABICH, M.W.; HWANG, S.W.; MOUNTS, R.D. **Thermochimica. Acta**, 210, 77, 1992,

BARBOSA, R. L., *et al.*. **Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e mistura de biodiesel**. Ciência e Agrotecnologia, 32, 1588-1593, 2008.

BHALE, P. V., DESHAPANDE, N. V e THOMBRE, S. B.. **Improving the low temperature properties of biodiesel fuel**. Renewable Energy, 34, 794-800, 2009.

BIODIESELBR. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 20/02/14.

BOELHOUWER, J.W.M.; NEDERBRAGT, G.W.; VERBERG, G.W., **Viscosity data of organic liquids**. Appl. Sci. Res., Sect. A, 2, 249, 1950.

BOROS, Laslo André Djevi. **Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos**. Dissertação de Mestrado: UNICAMP, 2005.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 14/03/14.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 14/03/14.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n. 06, de 16 de setembro 2009. Dispõe sobre o aumento da porcentagem de biodiesel no diesel.

BRASIL. Portal da Legislação. **Legislação de adição de biodiesel**. Disponível em: <<http://www4.planalto.gov.br/legislação>>. Acesso em: 08/11/14.

CHICKOS, J.S.; BRATON, C.M.; HESSE, D.G.; LIEBMAN, J.F., **Estimating entropies and enthalpies of fusion of organic compounds**. J. Org. Chem., 56, 3, 927, 1991.

CLAUDY, P., *et al.* **Interactions between n-alkanes and cloud point-cold filter plugging point depressants in a diesel fuel**. A thermodynamic study. Fuel, 72, 821-827, 1993.

CONCEIÇÃO, M. M.; Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; SANTOS, J. C. O.; SILVA, M. C. D.; FONSECA, V. M.; SOUZA, A. G.; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 461 (79), 2005.

COSTA, M. C., BOROS, L.A.D, BATISTA, M.L.S, COUTINHO, J.A.P., KRÄHENBÜHL, M. A. e MEIRELLES, A. J. A. **Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters**. Fuel, 91, 177-181, 2012.

COSTA, M. C., ROLEMBERG, M. P.; MEIRELLES, A. J. A.; COUTINHO, J. A. P.; KRÄHENBÜHL, M.A.. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms**. Thermochemica Acta, 496, 30-37, 2009. a

COSTA, Mariana. C., SARDO, Mariana, ROLEMBERG, Marlus P., COUTINHO, João A. P., MEIRELLES, Antonio J. A., CLARO, Paulo Ribeiro e KRÄHENBÜHL, M.A. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms**. Chemistry and Physics of Lipids, 157, 40-50, 2009. b

COSTA, Mariana. C., SARDO, Mariana, ROLEMBERG, Marlus P., COUTINHO, João A. P., MEIRELLES, Antonio J. A., CLARO, Paulo Ribeiro e KRÄHENBÜHL, M.A. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids**. Chemistry and Physics of Lipids, 160, 85-97, 2009. C

COSTA, Mariana Conceição da. **Determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados**: estudo detalhado da fase sólida. Tese de doutorado: UNICAMP, 2008.

COSTA, M. C.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; PAULY, J.; COUTINHO, J. A. P.; **High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids**. Fluid Phase Equilibria, vol. 253, pag. 118–123, 2007.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.; FENNEMA, Owen R. **Química de alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DUNN, R. O.. **Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel**. Progress in Energy and Combustion Science, 35, 481-489, 2009.

FELLOWS, Peter. **Tecnología del procesado de los alimentos**: Principios y prácticas. Zaragoza: Editorial Acribia, 1994.

FONTANA, José Domingos. **Biodiesel**: para leitores de 9 a 90 anos. Curitiba: UFPR, 2011.

GAIKWAD, B.R.; SUBRAHMANYAM, V.V., **Melting behavior of fatty alcohols and their binary blends**., J. Indian Chem. Soc., 62, 513, 1985

GAISFORD, S., **Fast-scan Differential Scanning Calorimetry European Pharmaceutical Review**, 2004

HAASE, R., SCHÖNERT, H. **Solid-liquid equilibrium**. Oxford: Pergamon, 1969.

HE, B., MARTIN, V. e SETTERWALL, F. **Liquid–solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage**. Fluid Phase Equilibria, 212, 97-109, 2003.

HERAUD, A. e POULIGNY, B.. **How does a “cloud point” diesel fuel additive work**. Journal of Colloid and Interface Science, 153, 378-391, 1992.

IMAHARA, H., MINAMI, E. e SAKA, S.. **Thermodynamics study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition**. Fuel, 85, 1666-1670, 2006.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos – DOQ – CGCRE – 008. Revisão: 02 – JUNHO/2007. Disponível em:<<http://www.inmetro.gov.br>> Acesso em 20/12/14

INOUE, Tohru, HISATSUGU, Yusuke, ISHIKAWA, Ruri e SUZUKI, Masao. **Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1.Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures.**Chemistry and Physics of Lipids, 127, 143-152, 2004a.

INOUE, Tohru, HISATSUGU, Yusuke, ISHIKAWA, Ruri e SUZUKI, Masao. **Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2.Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid.**Chemistry and Physics of Lipids, 127, 161-173, 2004b.

INOUE, Tohru, HISATSUGU, Yusuke, SUZUKI, Masao, WANG, ZhiNing e ZHENG, LiQiang. **Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 3.Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid).**Chemistry and Physics of Lipids, 132, 225-234, 2004c.

JOSHI, R. M. e PEEG, M. J. **Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures.** Fuel, 86, 143-151, 2007.

KAISERSBERGER, E.**DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils.**Thermochimica Acta, 151, 83-90, 1989.

KOUAKOU, Assamoi Cédric; MAPIHAN, Katell Le; PAULY, Jérôme. **Solid-liquid equilibria under high pressure of pure fatty acid methyl esters.** Fuel, 109, 297 – 302, 2013.

KURTZ, F.E., **Chromatography of Methayl Stearate, Methyl Oleate, Methy Linoleate and Methyl Linolenate: A Concept of Amplified Chromatographic Separations.** J. Am. Chem. Soc., 74, 1902-9, 1952

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Ensaio.** São Carlos: RiMa, 2004.

MATSUOKA, M. e OZAWA, R.**Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry.**Journal of Crystal Growth, 96, 596-604, 1989.

MEJÌA, J. D., SALGADO, N. e ORREGO, C. E. **Effect of blends of diesel and palm-castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point.** Industrial Crops and Products, 43, 791-797, 2013.

MORETTIN, Pedro A., BUSSAB, Wilton de O. **Estatística Básica.** São Paulo: Saraiva, 2010.

MOSER, B. R. **Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends.** Fuel, 115, 500-506, 2014.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **Propriedades dos compostos.** Disponível em: <<http://weebbok.nist.gov/chemistry>> Acesso em 13/05/14

NÝVLT, J. **Solid-liquid phase-equilibria.** Amsterdam: Elsevier, 1977.

PAUNOVIC, I. e MEHROTRA, A. K. **Liquid-solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures.** ThermochemicaActa, 356, 27-38, 2000.

PEREDA, Juan A. Ordóñez. **Tecnologia de Alimentos:** Componentes dos Alimentos e Processos. Vol. 1. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PÉREZ, A., *et al.* **Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties.** Bioresource Technology, 101, 7375-7381, 2010.

PERKIN ELMER. **Differential Scanning Calorimetry.** Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com>> . Acesso em: 10/05/14.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. e AZEVEDO, E. G.. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** Prentice-Hall: Estados Unidos, 3a. edição, 1999.

RAMALHO, E. F. S. M., CARVALHO, J.R. Filho, ALBUQUERQUE, A.R., OLIVEIRA, S.F. de, CAVALCANTI, E.H.S, STRAGEVITCH, L., SANTOS, I.M.G. e SOUZA, A. G. **Low temperature behavior of poultry fat biodiesel: diesel blends.** Fuel, 93, 601-605, 2012.

RAMOS, María Jesús, FERNÁNDEZ, Carmen María, CASAS, Abrahimi, RODRÍGUEZ, Lourdes e PÉREZ, Ángel. **Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties.** Bioresource Technology, 100, 261-268, 2009.

RIBANI, M. *et al.* **Validação em método cromatográfico e eletroforético.** Química Nova, 2004. Vol 27, nº 05 p.771-780

ROBUSTILLO, Maria. Dolores, BARBOSA, Deise Fernanda, MEIRELLES, Antônio José de Almeida e PESSÔA, Pedro de Alcântara Filho. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl estearate**. Fluid Phase Equilibria, 358, 272-281, 2013. a

ROBUSTILLO, Maria. Dolores, BARBOSA, Deise Fernanda, MEIRELLES, Antônio José de Almeida e PESSÔA, Pedro de Alcântara Filho. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl oleate, ethyl palmitate and ethyl myristate**. Fluid Phase Equilibria, 399, 58-66, 2013 b

ROBUSTILLO, Maria. Dolores, BARBOSA, Deise Fernanda, MEIRELLES, Antônio José de Almeida e PESSÔA, Pedro de Alcântara Filho. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl laurate and ethyl myristate**. Fluid Phase Equilibria, 361, 188-199, 2014.

ROCHA, Stella Alonso. **Cálculo do equilíbrio sólido-líquido e ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos em misturas binárias e ternárias de ácidos graxos, seus ésteres e triacilgliceróis**. Tese de Doutorado: UNICAMP, 2011.

ROLEMBERG, M. P.. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: Determinação experimental e modelagem**. Tese de Doutorado: UNICAMP, 2002.

SANDLER, Stanley I.. **Chemical and engineering thermodynamics**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.

SHIBUYA, H., SUZUKI, Y., YAMAGUCHI, K., ARAI, K., SAITO, S. **Measurement and predation of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures**. Fluid Phase Equilibria, v.82, p.397-405, 1993.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, Quinta Edição, Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.

SORIANO, N. U. Jr, MIGO, V. P. e MATSUMURU, M.. **Ozonized vegetable oil as pourpoint dpressant for neat biodiesel**. Fuel, 85, 25-31, 2006.

SOUZA, Jackiney Alfaia. **Estudo experimental do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas tripalmitina + triestearina e óleo de palma + triestearina através de microscopia óptica**. Dissertação de Mestrado: UNICAMP, 2011.

TEIXEIRA, G. A. A., et al.. **Biodiesels from beef tal low/soybean oil/babassu oil blends**. Correlation between fluid dynamic properties and TMDSC data. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 106, 563-567, 2011.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R; FAJGELS, A. et al. **Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement**. Pure and Applied Chemistry, V. 71, 1999

TIMMS, R. E. **Progress in Lipid Research**. Phase Behaviour of fats and their mixtures, V.23, 1984.

WEI, D., HAN, S. e WANG, B. **Solid-liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric as phase change materials (PCMs)**. Fluid Phase Equilibria, 373, 84-88, 2014.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3ª edição, New York: Willey, 1986.

WIRTH, H.E.; DROEGE, J.W.; WOOD, J.H. **Low Temperature Heat Capacity of Palmitic Acid and Methyl Palmitate**. J. Phys. Chem., 60, 917, 1956.

WHITMORE, F.C.; SUTHERLAND, L.H.; COSBY, J.N., **Higher Hydrocarbons. I. Seven Alkyl Substituted Docosanes**. J. Am. Chem. Soc., 64, 1360, 1942.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Quality Control Methods for Medicinal Plants Material**. Geneva: World Health Organization, 1992.

XU, Su; ZOU, Liming; LING, Xinlong; WEI, Yizhe; ZHANG, Shengkai. **Preparation and thermal reliability of methyl palmitate/methyl stearate mixture as a novel composite phase change material**. Energy and Building, 68, 372 – 375, 2014.

ZHAO, Pin, YUE, Qinyah, HE, Hongtao, GAO, Baoyu, WANG, Yan e LI, Qian. **Study on phase diagram of fatty acids mixtures to determine eutectic temperatures and the corresponding mixing proportions**. Applied Energy, 115, 483-490, 2014.

APÊNDICES

Apêndice A	- Curvas do DSC para os padrões.....	74
Apêndice B	- Curvas do DSC para os sistemas binários.....	76
Apêndice C	- Curvas do DSC para os sistemas pseudo-binários.....	78
Apêndice D	- Temperatura de pico obtida através das curvas do DSC.....	80

APÊNDICE A - CURVAS DO DSC PARA OS PADRÕES

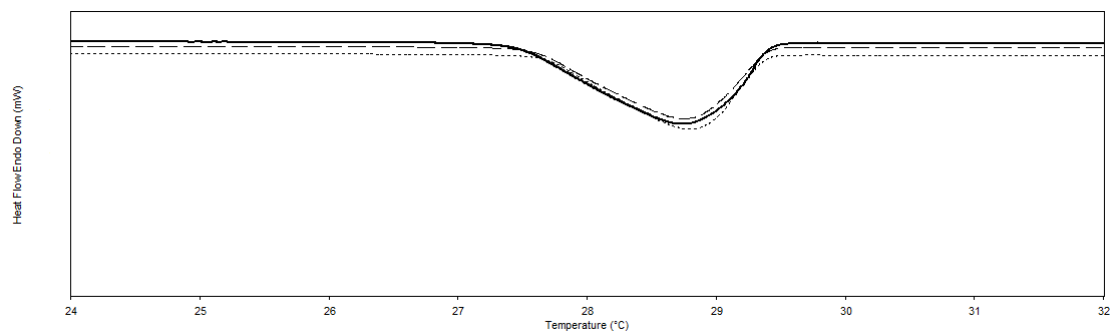


Figura A1 – Curvas obtidas através do DSC para o palmitato de metila.
Fonte: A autora (2015)

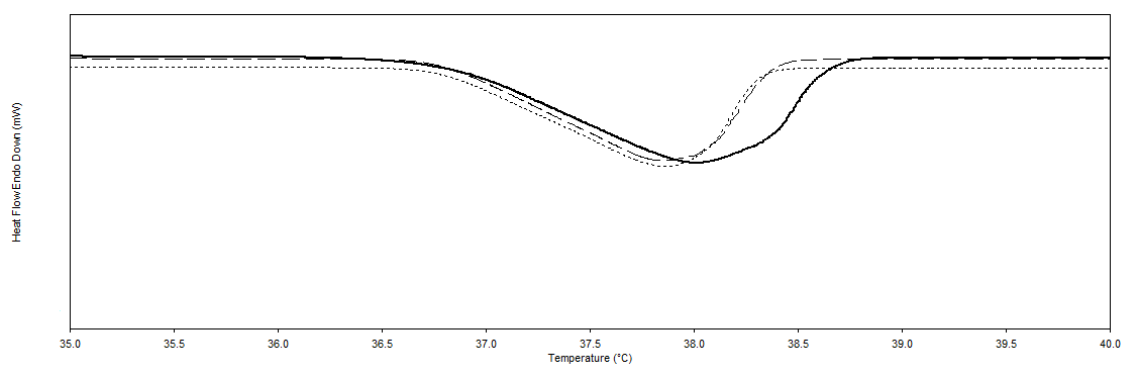


Figura A2 – Curvas obtidas através do DSC para o estearato de metila.
Fonte: a autora (2015)

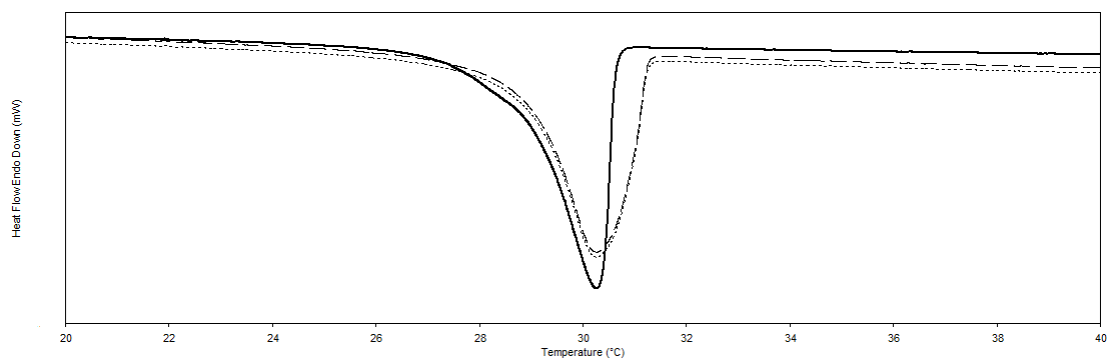


Figura A3 – Curvas obtidas através do DSC para o ácido cáprico.
Fonte: a autora (2015)

APÊNDICE A - CURVAS DO DSC PARA OS PADRÕES

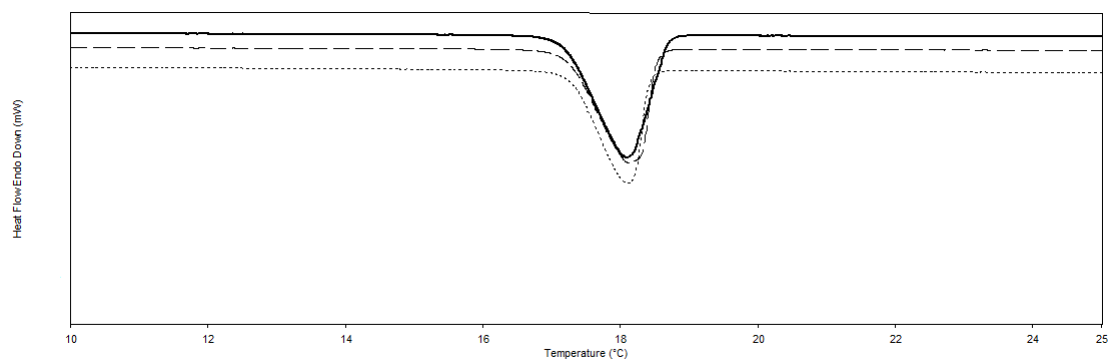


Figura A4 – Curvas obtidas através do DSC para o hexadecano.
Fonte: a autora (2015)

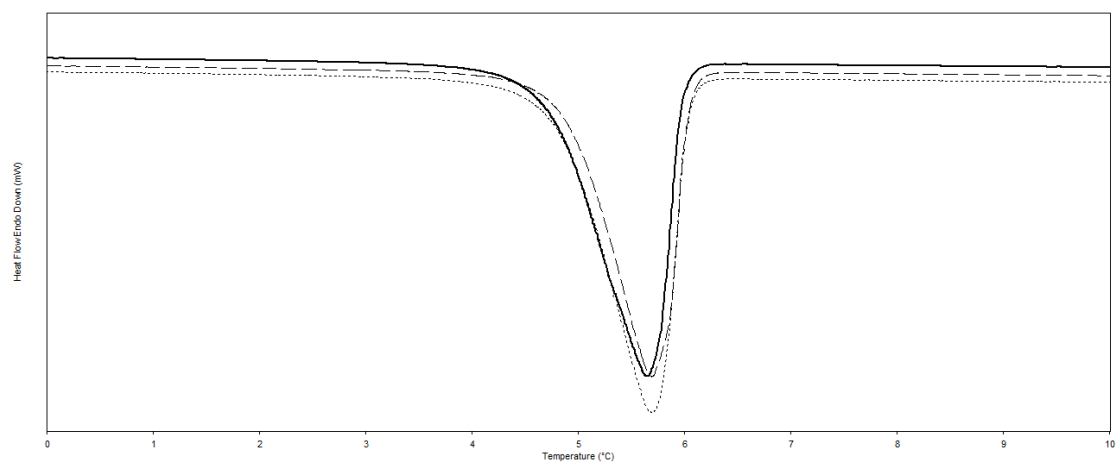


Figura A5 – Curvas obtidas através do DSC para o tetradecano.
Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE B – CURVAS DO DSC PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS

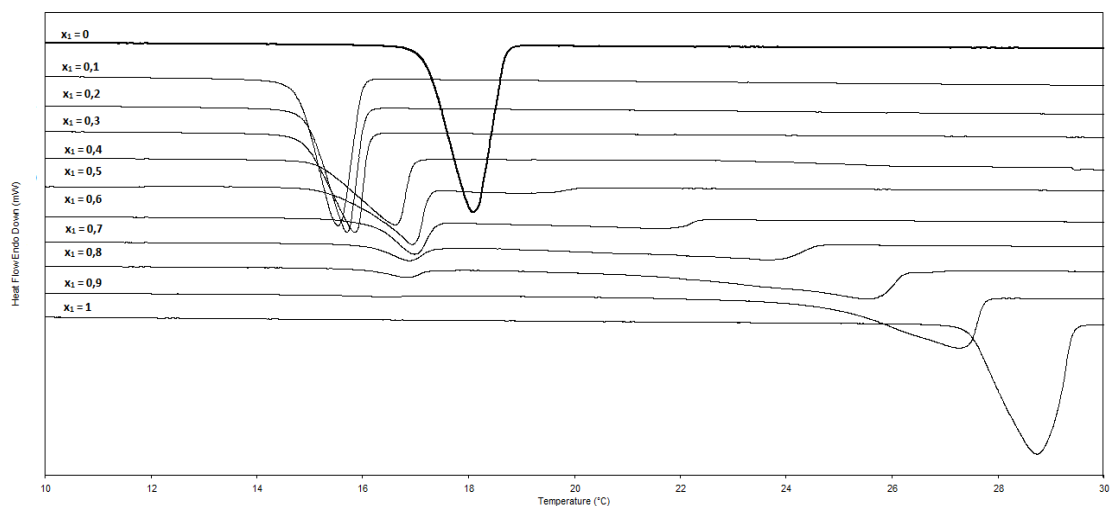


Figura B1 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário MPH, palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

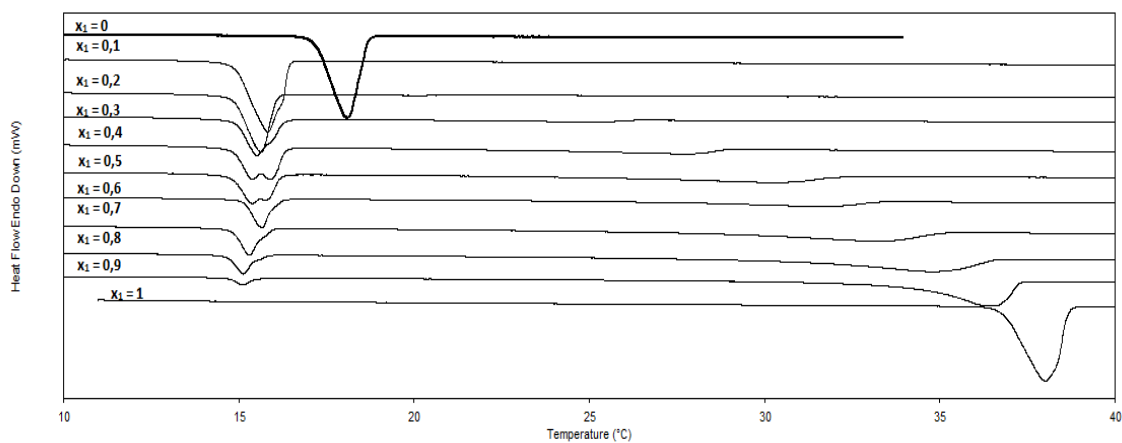


Figura B2 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário MEH, estearato de metila (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE B – CURVAS DO DSC PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS

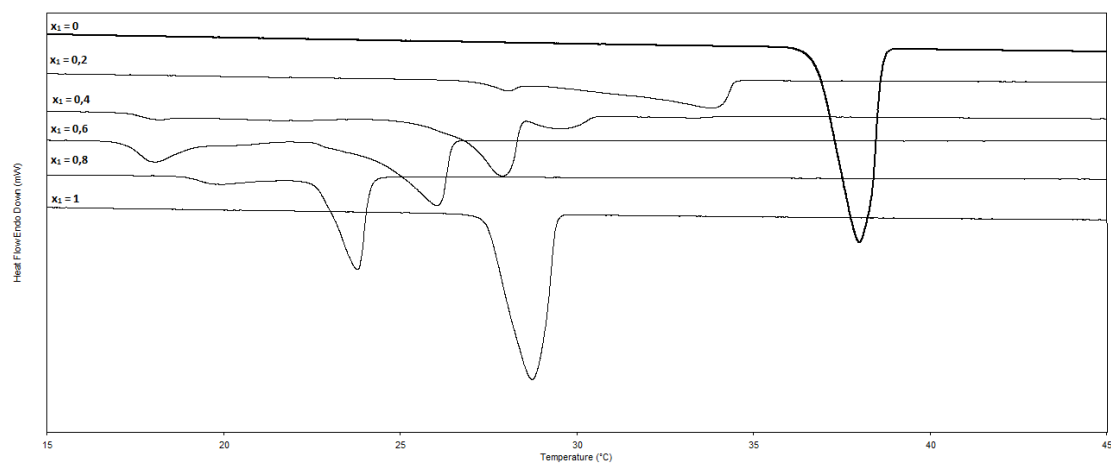


Figura B3 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema binário MPE, palmitato de metila (1) + estearato de metila (2).
Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE C – CURVAS DO DSC PARA OS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS

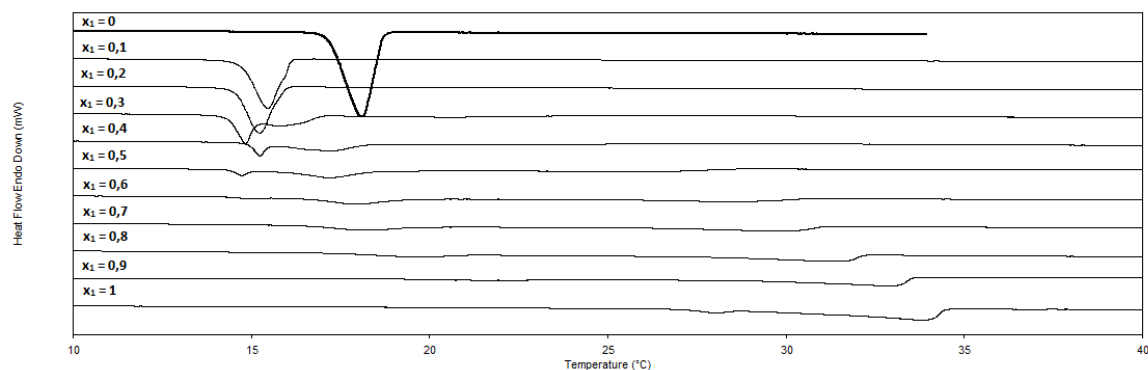


Figura C1 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-binário M20PEH, {palmitato de metila 20 % + estearato de metila 80% } (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

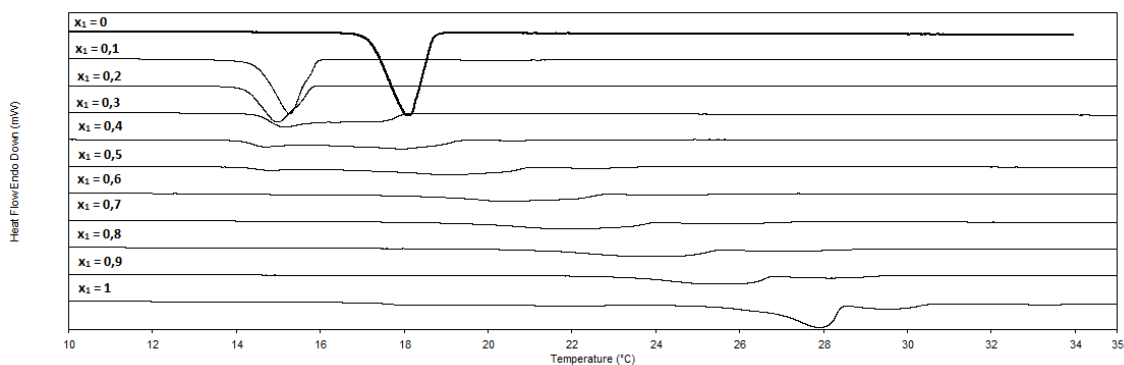


Figura C2 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-binário M40PEH, {palmitato de metila 40 % + estearato de metila 60% } (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE C – CURVAS DO DSC PARA OS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS

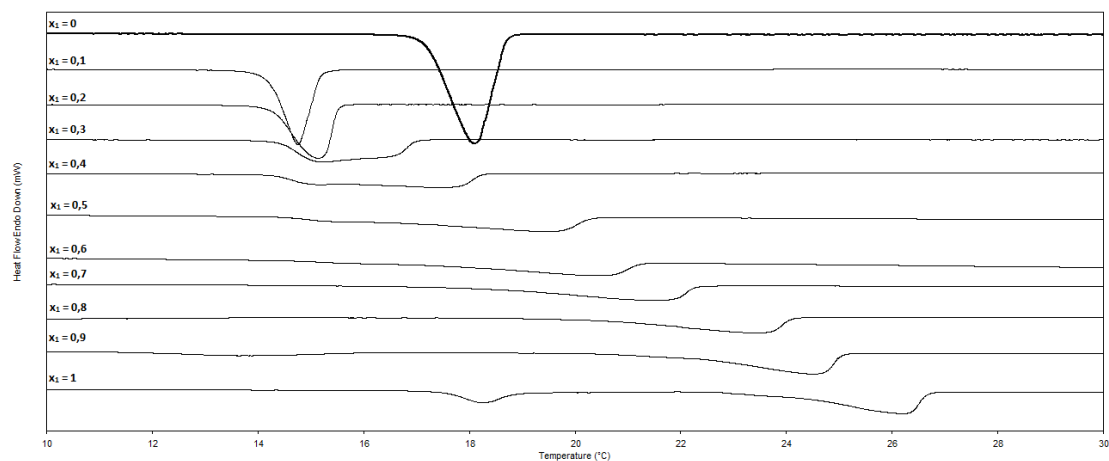


Figura C3 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-binário M60PEH, {palmitato de metila 60 % + estearato de metila 40% } (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

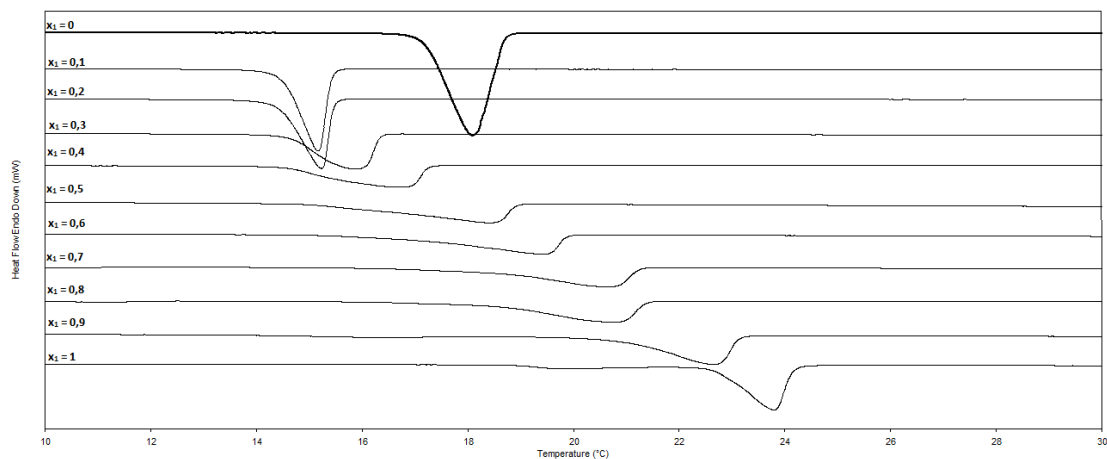


Figura C4 – Curvas obtidas através do DSC para o sistema pseudo-binário M80PEH, {palmitato de metila 80 % + estearato de metila 20% } (1) + n-hexadecano (2).
Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE D – TEMPERATURAS DE PICO OBTIDA ATRAVÉS DAS CURVAS DO DSC

Tabela D1 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MPH, palmitato de metila (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$
0		18,06
0,1		15,53
0,2		15,70
0,3		15,85
0,4		16,62
0,5	16,93	19,27
0,6	16,98	21,68
0,7	16,88	23,74
0,8	16,87	25,54
0,9	16,46	27,28
1		28,90

Fonte: A autora (2015)

Tabela D2 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MEH, estearato de metila (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$
0		18,06
0,1		15,83
0,2	15,63	20,26
0,3	15,52	25,08
0,4	15,36	15,95 27,63
0,5	15,33	15,86 30,21
0,6	15,66	31,71
0,7	15,30	33,26
0,8	15,13	34,72
0,9	15,09	36,48
1		37,90

Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE D – TEMPERATURAS DE PICO OBTIDA ATRAVÉS DAS CURVAS DO DSC

Tabela D3 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema binário MPE, palmitato de metila (1) + estearato de metila (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$		$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	
0				37,90
0,2			28,05	33,84
0,4	18,14	22,14	27,90	29,71
0,6	18,05	20,57		26,05
0,8		19,79		23,80
1				28,90

Fonte: A autora (2015)

Tabela D4 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema pseudo-binário M20PEH, {palmitato de metila 20% + esteatato de metila 80%} (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$		$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$
0			18,06
0,1			15,46
0,2			15,23
0,3	14,83	15,97	20,67
0,4	15,31	17,32	25,32
0,5	14,73	17,25	26,53
0,6	14,85	17,90	28,60
0,7	18,10		29,80
0,8	19,47		31,45
0,9	20,60	22,62	32,98
1	28,05		33,84

Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE D – TEMPERATURAS DE PICO OBTIDA ATRAVÉS DAS CURVAS DO DSC

Tabela D5 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema pseudo-binário M40PEH, {palmitato de metila 40% + esteatato de metila 60%} (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$		$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	
0			18,06	
0,1			15,28	
0,2			14,98	
0,3	15,11	16,34	17,52	
0,4	14,65	18,05	20,59	
0,5	14,70	19,09	22,41	
0,6	15,09	20,56	24,34	
0,7	22,07		25,60	
0,8	23,84		27,01	
0,9	25,53		28,25	
1	18,14	22,14	27,90	29,71

Fonte: A autora (2015)

Tabela D6 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema pseudo-binário M60PEH, {palmitato de metila 60% + esteatato de metila 40%} (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$		$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	
0			18,06	
0,1			14,75	
0,2			15,14	
0,3	15,12		16,61	
0,4	15,02		17,62	
0,5	15,30		19,54	
0,6	15,78		20,43	
0,7	5,66		21,52	
0,8	9,98		23,45	
0,9	13,58		24,50	
1	18,05	20,57	26,05	

Fonte: A autora (2015)

APÊNDICE D – TEMPERATURAS DE PICO OBTIDA ATRAVÉS DAS CURVAS DO DSC

Tabela D7 - Temperaturas de pico ($T_{\text{transição}}$ e $T_{\text{fusão}}$) obtidas através das curvas do DSC para o sistema pseudo-binário M80PEH, {palmitato de metila 80% + esteatato de metila 20%} (1) + n-hexadecano (2).

x_1	$T_{\text{transição}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$
0		18,06
0,1		15,16
0,2		15,23
0,3		15,88
0,4	-4,88	16,72
0,5	1,43	18,43
0,6	5,62	19,42
0,7	10,27	20,64
0,8	11,10	20,73
0,9	16,36	22,66
1	19,79	23,80

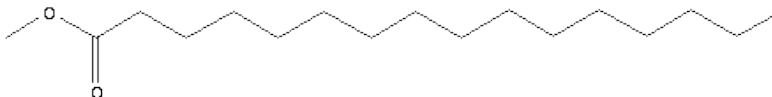
Fonte: A autora (2015)

ANEXOS

Anexo A	–	Propriedades físico-química do palmitato de metila e do estearato de metila.....	85
Anexo B	–	Propriedades físico-química do n-hexadecano e do tetradecano.....	86
Anexo C	–	Propriedades físico-química do ácido cáprico.....	87

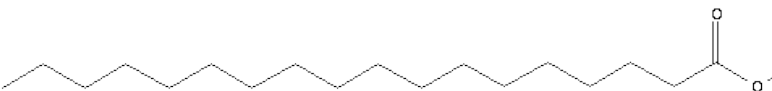
ANEXO A

Tabela A1 – Propriedades físico-química do palmitato de metila.

Composto Puro	Palmitato de Metila
Fórmula	$C_{17}H_{34}O_2$
Peso Molecular	270,4507
Número de registro CAS	112-39-0
T _{fus} (°C)	28,85 – 30,85 *
Estrutura Química	

Fonte: * WHITMORE; STUHERLAND; COSBY (1942); WIRTH; DROEGE; WOOD (1956); GAIKWAD; SUBRAHMANYAN (1985); CHICKOS *et al.*, (1991).

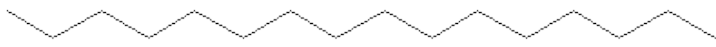
Tabela A2 – Propriedades físico-química do estearato de metila.

Composto Puro	Estearato de Metila
Fórmula	$C_{19}H_{38}O_2$
Peso Molecular	298,5038
Número de registro CAS	112-61-8
T _{fus} (°C)	36,85 – 39,35 *
Estrutura Química	

Fonte: * BOELHOUWER; NEDERBRAGT; VERBERG (1950); KURTZ (1952); GAIKWAD; SUBRAHMANYAN (1985); BABICH; HWANG; MOUNNTS (1992).

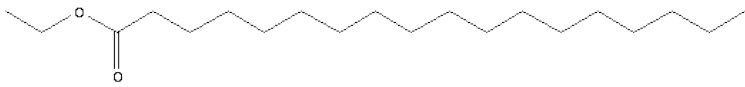
ANEXO B

Tabela B1 – Propriedades físico-química do n-hexadecano.

Composto Puro	n-Hexadecano
Fórmula	$C_{16}H_{34}$
Peso Molecular	226,4412
Número de registro CAS	544-76-3
T_{fus} (°C)	16,85 – 18,85 *
Estrutura Química	

Fonte: * 54 autores diferentes.

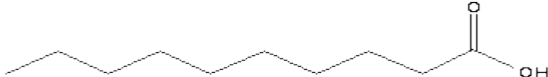
Tabela B2 – Propriedades físico-química do tetradecano.

Composto Puro	Tetradecano
Fórmula	$C_{14}H_{30}$
Peso Molecular	198,3880
Número de registro CAS	629-59-4
T_{fus} (°C)	4,65 – 6,45 *
Estrutura Química	

Fonte: * 32 autores diferentes.

ANEXO C

Tabela C1 – Propriedades físico-química do ácido cáprico.

Composto Puro	Ácido Cáprico
Fórmula	$C_{10}H_{20}O_2$
Peso Molecular	172,2646
Número de registro CAS	334-48-5
T _{fus} (°C)	28,85 – 32,85 *
Estrutura Química	

Fonte: * 12 autores diferentes.